Q
56
S7

ANNALES

DE LA

SOCIÉTÉ SCIENTIFIQUE

DE BRUXELLES

ASSOCIATION SANS BUT LUCRATIF

TOME SOIXANTE-ET-UNIÈME, 1947

SÉRIE I

SCIENCES MATHÉMATIQUES, ASTRONOMIQUES ET PHYSIQUES

PREMIER FASCICULE

4 AVRIL 1947

Publié avec le concours de la Fondation universitaire de Belgique

LOUVAIN

Secrétariat de la Société Scientifique

11, RUE DES RÉCOLLETS, 11

Chèques postaux 2027.46

1947

Publication trimestrielle. Prix de ce fascicule séparé : 35 frs

TABLE DES MATIÈRES

PAGES

Session du 30 janvier 1947, à Bruxelles.

PREMIÈRE SECTION : **(Sciences mathématiques et astronomiques)** 4
Résolution d'un système de trois équations linéaires à trois inconnues par un diagramme triangulaire. – Note de M. P. de Béthune 4
Sur la géométrie récente du tétraèdre, par M. V. Thébault 12
Sur une méthode d'intégration par approximations successives des équations différentielles de forme normale, par M. R. H. J. Germay 18
La dioptre d'Archimède, par M. Albert Lejeune 27

DEUXIÈME SECTION : **Physique et Chimie** 48
Sur l'éclairement produit par un système optique centré et entaché d'aberration sphérique dans le voisinage d'un point image, par M. A. Biot 48
Spectres infra-rouges des halogénures de méthyle
II. Vibrations fondamentales des halogénures partiellement deutérés (Radical CH_2D-CHD_2), par M. Ch. Courtoy 55
Anharmonicité de la vibration de valence O-H, O-D des alcools méthyliques, par M. Ch. Courtoy 66
Quelques Azéotropes dont un constituant est hétérocyclique azoté, par M. M. Lecat 73
Azéotropes des Nitrodérivés, par M. M. Lecat 79

Le prix d'ABONNEMENT aux ANNALES, série I, pour des personnes ne faisant pas partie de la Société scientifique est fixé comme suit :

en Belgique, au Congo-Belge et au Luxembourg	70 fr.
dans les autres pays	120 fr.

1157-2

SOCIÉTÉ SCIENTIFIQUE

DE BRUXELLES

ANNALES

DE LA

SOCIÉTÉ SCIENTIFIQUE

DE BRUXELLES

ASSOCIATION SANS BUT LUCRATIF

Nulla unquam inter fidem et rationem
vera dissensio esse potest.
CONST. DE FIDE CATH., C. IV.

TOME SOIXANTE ET UNIÈME

SÉRIE I

SCIENCES MATHÉMATIQUES, ASTRONOMIQUES ET PHYSIQUES

LOUVAIN

Secrétariat de la Société Scientifique

11, RUE DES RÉCOLLETS, 11

Chèques postaux 2027.46

—

1947

SESSION DU 30 JANVIER 1947
A BRUXELLES

—

Première Section

—

Sciences Mathématiques et Astronomiques

RÉSOLUTION D'UN SYSTÈME DE TROIS ÉQUATIONS LINÉAIRES A TROIS INCONNUES, PAR UN DIAGRAMME TRIANGULAIRE

Note de M. P. DE BÉTHUNE

Un système de trois équations linéaires à trois inconnues peut se mettre, par le choix adéquat de facteurs k, p, q et r, sous une forme :

$$\left\{\begin{array}{l} p\ a_1\ x + q\ b_1\ y + r\ c_1\ z = k\ d_1 \\ p\ a_2\ x + \ldots \\ p\ a_3\ x + \ldots \end{array}\right. \qquad (1)$$

telle que les sommes Σa, Σb, Σc et Σd soient égales à l'unité, ou à une constante K.

Ramenées à ce type, ces équations sont susceptibles d'être résolues graphiquement d'une manière assez rapide qui est basée sur les propriétés bien connues du triangle équilatéral.

On sait, en effet, que dans un triangle équilatéral I, II, III (figure 1) la position d'un point A peut être fixée par trois coordonnées a_1, a_2, a_3 dont la somme est égale à la hauteur du triangle, que l'on peut convenir de choisir comme unité de mesure ou faire égale à K.

On sait en outre qu'un point tel que E situé sur un segment BC et qui divise ce segment en deux fractions m et n telles que m=BE/BC et n=CE/BC aura des coordonnées du type :

$$\left\{\begin{array}{l} e_1 = n\,b_1 + m\,c_1 \\ \ldots \\ \ldots \end{array}\right.$$

où (b_1, b_2, b_3) et (c_1, c_2, c_3) désignent les coordonnées des points B et C.

De même un point D aura pour coordonnées :

$$\left\{\begin{array}{l} d_1 = ha_1 + ln\,b_1 + lm\,c_1 \\ \ldots \\ \ldots \end{array}\right. \qquad (2)$$

où h = DE/AE et l = AD/AE.

Si les coefficients a_1, ... , b_1, ... sont identifiés dans les équations (2) et dans le système (1) on aura finalement :

$$\left\{\begin{array}{l} x = k\,h/p \\ y = k\,ln/q \\ z = k\,lm/r \end{array}\right. \qquad (3)$$

On voit donc qu'il suffit de construire dans un triangle équilatéral gradué à cet effet (comme on peut s'en procurer dans le commerce) les points A, B, C, et D correspondant aux coefficients réduits des équations (1), de situer le point E, de mesurer les divers segments AD, ..., ... et de calculer leurs rapports pour obtenir la valeur des inconnues x, y et z à des facteurs k/p, k/q et k/r près.

La règle à calcul se prête aisément à la détermination de ces rapports et à la réduction de ces facteurs.

L'inconvénient de cette méthode est la sujétion d'amener au préalable les équations sous la forme (1) en calculant les coefficients k, p, q, et r. Ce calcul peut toutefois être exécuté graphiquement au moyen de l'artifice suivant.

Si l'un des groupes de coefficients, p. ex. $k\,d$ des équations non amenées sous la forme (1) ne donne pas un total égal à l'unité ou à la constante K, on ne peut s'en servir pour définir un point à l'intérieur du triangle, mais bien toutefois pour déterminer un triangle équilatéral auxiliaire. Il est facile de comprendre que si l'on joint, deux à deux, les sommets correspondants du triangle I-II-III et de

ce triangle auxiliaire, les trois droites ainsi définies se couperont au point D. (Voir fig. 3 pour un exemple de cette construction, les trois lignes convergeant vers le point F_G qui tient ici le rôle du point D.)

Si on désigne par λ la longueur du côté de ce triangle auxiliaire rapportée au côté du triangle de base, on verra que

$$k = 1 - \lambda$$

Ainsi dans la figure 3, $\lambda = 43\,\%$ et donc $k = 0{,}57$.

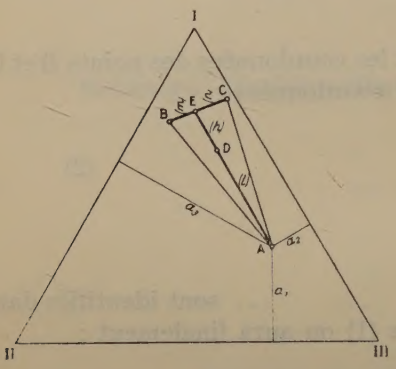


FIG. 1

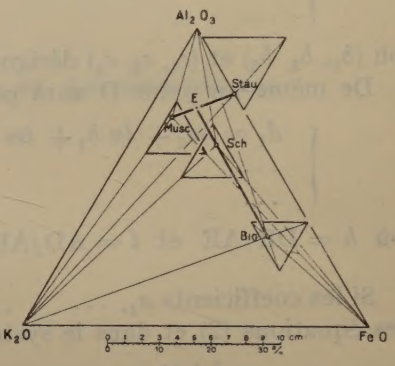


FIG. 2

Au cas où la somme des trois coefficients du type kd dépasserait l'unité (ou la constante K) ce triangle auxiliaire aurait sa pointe tournée vers le bas. Dans ce cas là il faut mesurer la longueur λ dans l'autre sens et l'ajouter au côté du triangle de base pour déterminer la valeur du facteur k.

La détermination des facteurs p, q, et r se fait d'une manière identique.

On remarquera que la construction des points A, ... peut se faire à n'importe quelle échelle (pourvu que celle-ci soit la même pour chacune des trois coordonnées). Le procédé graphique permettra de déterminer les coefficients k, p, ... relatifs à cette échelle.

Si l'on emploie une échelle différente pour les trois coordonnées on veillera à ce que celles-ci soient les mêmes (ou restent proportionnelles entre elles) pour les quatre points à figurer, sans quoi la méthode se compliquerait sans raison.

* * *

La figure 2 se rapporte à un exemple qui nous permet de nous rendre compte de la précision que l'on peut atteindre par cette mé-

thode. Elle se rapporte à la détermination, par le calcul, de la proportion des minéraux dans une roche à partir de son analyse chimique. Cette roche, un micaschiste à staurolite de Portsoy en Ecosse, contient 28,67 % d'alumine, 12,18 % d'oxydes de fer et manganèse et de magnésie (calculés en FeO) et 6,39 % de potasse. Nous sommes amenés à distribuer ces oxydes entre les trois minéraux suivants : Biotite, Muscovite et Staurolite. Si nous choisissons comme type pour l'analyse de ces minéraux les valeurs suivantes (en %)

	Al_2O_3	FeO	K_2O
Biotite	20,1	37,4	9,4
Muscovite	33,5	3,7	10,5
Staurolite	55,9	15,8	0,0

nous pouvons établir les trois équations dans lesquelles x désigne la teneur en Biotite, y en Muscovite et z en Staurolite.

$$\begin{cases} 20{,}1\,x + 33{,}5\,y + 55{,}9\,z = 28{,}67 \text{ pour } Al_2O_3 \\ 37{,}4\,x + 3{,}7\,y + 15{,}8\,z = 12{,}18 \text{ pour FeO} \\ 9{,}4\,x + 10{,}5\,y = 6{,}39 \text{ pour } K_2O \end{cases}$$

Le graphique de la figure 2 a été réduit quatre fois pour la reproduction. Les coefficients (non réduits) de x, y et z y avaient été reportés à l'échelle de 3 mm pour 1 % ce qui permet de tracer les triangles auxiliaires relatifs aux trois minéraux et à la roche. Pour la Biotite (Bio) la somme des trois coordonnées excède la hauteur du triangle de base et le triangle auxiliaire a sa pointe tournée vers le bas. Dans ce cas le coefficient p relatif à ce point sera mesuré par la longueur du côté du grand triangle : 200,0mm, plus la longueur du côté du triangle auxiliaire ou 32,6 mm, soit p = 232,6 mm. Ceci est également le cas de la Staurolite (Stau) pour laquelle le coefficient r=248,6 ; on remarquera en outre que par suite de l'absence de K_2O dans ce minéral un des côtés du triangle auxiliaire est confondu avec le côté du triangle de base. Pour la Muscovite (Mus) et la roche (Sch) le triangle auxiliaire ayant sa pointe tournée vers le haut la mesure des coefficients p et k est donnée en soustrayant la longueur du côté du triangle auxiliaire de celle du côté du triangle de base, soit q=165,8 mm et k = 164,0 mm.

On joint ensuite les points Bio et Sch et prolonge la droite ainsi obtenue jusqu'à son point E d'intersection avec la droite Mus-Stau. On mesure en mm les segments Bio-Sch, Sch-E, Mus-E, E-Stau ainsi que leurs sommes Mus-Stau et E-Bio. Ceci donne finalement par application des formules (3)

$$x = \frac{1640}{855} \cdot \frac{245}{2326} = 20{,}09\ \%\ \text{de Biotite}$$

$$y = \frac{610}{855} \cdot \frac{234}{386} \cdot \frac{1640}{1658} = 42{,}80\ \%\ \text{de Muscovite}$$

$$z = \frac{610}{855} \cdot \frac{152}{386} \cdot \frac{1640}{2486} = 18{,}51\ \%\ \text{de Staurolite}$$

Si nous vérifions les équations en y introduisant les solutions trouvées graphiquement on obtient :

pour	Al_2O_3	FeO	K_2O	
	4,06	7,55	1,90	pour la Biotite
	14,35	1,58	4,50	pour la Muscovite
	10,35	2,93	—	pour la Staurolite
	28,76	12,06	6,40	
soit :	— 0,09	+ 0,12	— 0,01	comme résidus.

On remarquera que si ces résidus étaient incompatibles avec la précision recherchée il suffirait d'exécuter ce dernier calcul de vérification avec cette précision et de reprendre alors le problème en deuxième approximation en multipliant les résidus par un facteur quelconque : 100 ou 1000 qui permettra de situer un nouveau point représentatif dans le diagramme. Les points représentatifs des trois minéraux, ainsi que leurs coefficients p, q et r restent inchangés. Il suffira de diviser le résultat obtenu par le facteur (100 ou 1000) employé.

On remarquera qu'il suffirait de porter une fois pour toutes les points représentatifs de plusieurs minéraux types sur un tel diagramme et de calculer les coefficients y afférant pour pouvoir résoudre assez rapidement un grand nombre de problèmes semblables.

* * *

Cette méthode s'est révélée particulièrement utile à l'auteur dans des calculs pétrographiques où, en outre, certains des groupes de coefficients peuvent représenter des analyses chimiques complètes et font donc un total voisin de l'unité (100 %).

Ce problème est celui du partage des teneurs feldspathisables en K_2O, Na_2O et CaO d'une roche entre les minéraux du groupe des feldspaths : l'Orthose et le Plagioclase (avec détermination de la position de ce dernier dans la série isomorphe Albite-Anorthite).

Ces teneurs feldspathisables y sont associées à des teneurs d'alumine et de silice telles que 16,92 % de potasse correspondant à 100 % de la molécule idéale d'Orthose; 11,82 % de soude à 100 % de la molécule idéale d'Albite et 20,17 % de chaux à la molécule idéale d'Anorthite. Il suffit donc de multiplier respectivement les teneurs en potasse, ..., ... par 1/0,1692; 1/..., ... pour les transformer en teneurs en molécules d'Orthose, ..., ...

Le problème devient alors le partage de ces molécules d'Orthose (que nous désignerons par Or) d'Albite (Ab) et d'Anorthite (An) présentes dans une roche (et y représentées par les teneurs feldspathisables χ, σ, κ en potasse, soude et chaux) entre x, y, et z % de trois minéraux types adéquatement choisis dont l'un sera une orthose réelle (par exemple le point (10) Ort) contenant une certaine teneur en molécules d'Albite et d'Anorthite et les deux autres deux membres réels de la série des plagioclases contenant un certain nombre de molécules d'orthose et pour lesquels les teneurs seront respectivement :

$$\chi', \sigma', \kappa' ; \qquad \chi'', \sigma'', \kappa'' ; \qquad \chi''', \sigma''', \kappa'''.$$

Le problème peut alors se mettre en équations sous la forme

$$\begin{cases} (\chi'/0,1692)x + (\chi''/0,1692)y + (\chi'''/0,1692)z = \chi/0,1692 & \text{pour la potasse} \\ (\sigma'/0,1182)x + \ldots & \text{pour la soude} \\ (\kappa'/0,2017)x + \ldots & \text{pour la chaux} \end{cases}$$

On remarquera que les sommes du type

$$\begin{cases} \chi'/0,1692 + \sigma'/0,1182 + \kappa'/0,2017 \\ \ldots \\ \ldots \end{cases}$$

des coefficients de x, y, et z correspondant à des analyses types de feldspaths purs sont, aux erreurs analytiques près, égales à l'unité. On peut donc représenter ces analyses-types dans un triangle Or . Ab . An par un point (ou un petit triangle d'erreur dont on peut en première approximation négliger l'influence).

On remarquera en outre que l'on peut éviter les facteurs 1/0,1692, ..., ... en portant directement dans ce triangle les teneurs en potasse, soude et chaux à des échelles telles que 0, 1692, ..., ... correspondent à la hauteur du triangle.

Par ailleurs, la somme

$$\chi/0,1692 + \sigma/0,1182 + \kappa/0,2019$$

correspondent à la teneur en feldspath d'une roche sera inférieure

à l'unité et égale au coefficient k de la théorie générale. Elle donnera lieu sur le diagramme à la construction d'un triangle auxiliaire, dont le point représentatif est désigné sur la figure 3 par le point F_G.

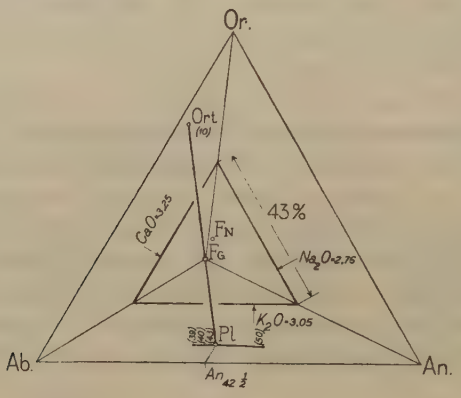


FIG. 3

Sur cette figure 3 qui correspond à un cas particulier d'application de cette méthode on reconnaîtra les points tels que (10) représentatif d'une analyse-type d'Orthose et (39), (40), (43) et (50) représentatifs d'analyses-types de Plagioclases. Ceux-ci et d'autres points du même genre ont été figurés une fois pour toutes sur le diagramme de base qui a servi à l'établissement de la figure 3.

La roche étudiée (le granite de Butte, dans l'Etat de Montana des E. U. d'Amérique) contient 3,05 % de potasse, 2,76 % de soude et 3,25 % de chaux feldspathisables qui sont reportés à l'échelle adéquate et permettent de tracer le triangle auxiliaire. En joignant les sommets correspondants des deux triangles, deux-à-deux, on obtient le point F_G représentatif d'un feldspath global qui correspondrait au total des molécules feldspathiques de la roche mais dont celle-ci ne contient que $k = (100 - 43)\ \% = 57\ \%$.

Le partage de ce felfdspath global entre l'Orthose et le Plagioclase se fait en joignant le point (10) au point F_G et en prolongeant cette ligne jusqu'au point Pl où elle recoupe le segment (43) (50) de la ligne représentant les Plagioclases.

On a finalement que

$$\frac{\text{teneur en Orthose}}{\text{Pl . } F_G} = \frac{\text{teneur en Plagioclase}}{F_G \text{ . Ort}} = \frac{57\%}{\text{Ort . Pl.}}$$

ce qui donne 22,2 % d'Orthose et 34,8 % de Plagioclase.

On peut décomposer celui-ci en 33,4 % du n° 43 et 1,4 % du n° 50 par le même procédé, ou bien, comme cela suffit souvent dans les calculs de pétrographie, projeter le point Pl sur la base An-Ab du triangle, parallèlement au côté Or-Ab et en déduire au moyen d'une échelle *ad-hoc* la teneur de 42 1/2 % de molécules d'Anorthite que contient ce plagioclase.

* * *

On pourrait imaginer l'extension de ce procédé à un système d'équations à quatre inconnues par l'emploi des méthodes de la géométrie descriptive. Nous n'avons pas eu l'occasion jusqu'à présent d'essayer la chose. Il est à craindre cependant que le procédé perde beaucoup de ses avantages, et ne puisse concurrencer les procédés qui ont été décrits dans la littérature. Pour le type de problème auquel nous l'avons adapté ce procédé est rapide et précis; il offre l'avantage de montrer intuitivement le degré d'approximation réalisable, ce qui n'est pas toujours le cas d'autres méthodes graphiques ou analytiques, et il est susceptible d'être appliqué par approximations successives. Nous estimons par conséquent qu'il pourrait rendre service aux chimistes, aux métallurgistes et en général à tous ceux qui ont à résoudre des problèmes de partage dans des systèmes ternaires; aussi avons-nous cru nous rendre utile en en développant la théorie mathématique.

Louvain,

Institut géologique de l'Université.

BIBLIOGRAPHIE

P. DE BÉTHUNE.— Une méthode semi-graphique pour le calcul des feldspaths dans les roches. *Bull. Société Belge de Géologie* , vol. 50 (1946), pp. 7-50, 1 planche h. t.

R. MEHMKE-M. D'OCAGNE.— Calculs Numériques *in* Encyclopédie des Sciences Mathématiques, Tome I, vol. 4, 23 (Paris, Leipzig 1908). — voir § 45.

Sur la géométrie récente du tétraèdre

PAR

M. V. THÉBAULT, Tennie (France)

NOTATIONS. — Etant donné un tétraèdre ABCD, soient BC $= a$, DA $= a'$, CA $= b$, DB $= b'$, AB $= c$, DC $= c'$ les longueurs des arêtes ; Sa, Sb, Sc, Sd les aires des faces BCD, CDA, DAB, ABC, Ra, Rb, Rc, Rd les rayons des cercles circonscrits à ces faces ; (O) la sphère circonscrite, de centre O et de rayon R.

A. GÉNÉRALITÉS. **1.** Considérons une sphère (ω), de rayon ρ, pour laquelle les puissances des sommets A, B, C, D du tétraèdre ABCD soient égales à l^2, m^2, n^2, p^2, l^2, m^2, n^2, p^2 ayant des valeurs données. Soient ω le plan radical des sphères (O) et (ω) ; M, N, P, Q, S, T les intersections de ce plan et des arêtes DB, DC, BC, AB, CA, DA.

Le centre ω *de la sphère* (ω) *est sur la droite* Δ *menée du centre* O *de la sphère circonscrite perpendiculairement au plan* ω *de coordonnées barycentriques* l^2, m^2, n^2, p^2, *par rapport au tétraèdre* ABCD [1].

Les points M, N, P, Q, S, T sont les centres des sphères ayant pour diamètres les distances des centres de similitude des sphères (A. l), (B, m), (C, n), (D, p) prises deux à deux. Ces six sphères de similitude des sphères (A, l),..., sont orthogonales aux sphères (O) et (ω) ; elle se coupent sur le diamètre Δ de la sphère (O) en deux points V et W [2], symétriques par rapport au plan ω, qui se confondent avec les points-limites des sphères (O) et (ω).

Donc

$$OV \cdot OW = R^2 \quad , \quad \omega V \cdot \omega W = \rho^2. \tag{1}$$

2. Théorème. *Le centre* O *de la sphère* (O), *le pôle* F *du plan* ω, *par rapport à celle-ci, et les points* V, W *forment une division harmonique.*

En effet, O′ étant la projection orthogonale du point O sur le plan ω, on a

$$\frac{1}{2}(OV + OW) = OO' \quad , \quad OF \cdot OO' = R^2,$$

et

$$\frac{OV + OW}{2R^2} = \frac{OO'}{R^2} = \frac{1}{OF};$$

---

[1] V. THÉBAULT, *Mathesis*, 1932 (Supplément).

[2] Nous ne considérons que le cas où les points V, W sont réels et distincts, laissant au lecteur le soin d'examiner les autres.

d'où, en vertu de (1),

$$\frac{2}{\overline{OF}} = \frac{OV + OW}{OV \,.\, OW} = \frac{1}{\overline{OV}} + \frac{1}{\overline{OW}}. \qquad (2)$$

3. Théorème. *Les centres de similitude de la sphère* (O) *et de la sphère de centre* F *dont le carré du rayon égale* $R^2 - \overline{FO}^2$ *se confondent avec les points* V *et* W.

Car, en raison de (2),

$$\left(\frac{OV}{VF}\right)^2 = \left(\frac{OW}{WF}\right)^2 = \frac{OV \,.\, OW}{VF \,.\, WF} = \frac{R^2}{VF \,.\, WF}.$$

Or,

$$VF \,.\, WF = (OF - OV)\,(OW - OF) = OF\,(OV + OW) - R^2 - \overline{FO}^2 = R^2 - \overline{FO}^2.$$

4. Théorème. *Les sphères* (O, R), (ω, ρ), *la sphère* (OF) *décrite sur* OF *comme diamètre, les points* V, W *et la sphère de centre* F *dont le carré du rayon* $\overline{FO}^2 - R^2 = -\lambda^2$, *appartiennent au même faisceau* (O), ω.

En effet, ω′ étant le milieu de OF,

$$\overline{OO'}^2 - R^2 = (OF + FO')^2 - R^2 = OO' \,.\, FO' = \overline{O'\omega'}^2 - \frac{\overline{OF}^2}{4}$$

et la sphère (ω′) ≡ (OF) appartient au faisceau (O), ω.

De même, si $\overline{OO'}^2 - R^2 = \overline{VO'}^2$, on a, à cause de (1),

$$R^2 - \overline{OO'}^2 - \overline{O'V}^2 = (OV + VO')^2 - \overline{VO'}^2 = OV.OW = R^2,$$

et réciproquement. Le point V et, par analogie le point W font partie du faisceau en cause.

Enfin, le cercle (F) dont le carré du rayon $\overline{FO}^2 - R^2 = -\lambda^2$ en fait partie aussi, car pour que

$$\overline{FO'}^2 - (\overline{FO}^2 - R^2) = \overline{OO'}^2 - R^2 \text{ ou que } 2R^2 = \overline{OO'}^2 - \overline{FO'}^2 + \overline{FO}^2,$$

il faut et il suffit que l'on ait

$$2R^2 = 2\,OF\,(OF + FO') = 2\,OF \,.\, OO',$$

relation qui, eu égard à (2), se réduit à une identité.

5. Théorème. *Les six plans radicaux de la sphère* (O) *avec les sphères de similitude des sphères* (A, 1),..., *ont un point commun confondu avec le pôle* F *du plan* ω *par rapport à la sphère* (O).

En effet, les six sphères de similitude ayant même axe radical VW, le point X où cet axe rencontre le plan radical de la sphère (O) avec une quelconque d'entre elles, a même puissance par rapport à celles-ci. On a donc

$$\overline{XO}^2 - R^2 = \overline{XO'}^2 - \frac{1}{4}\,\overline{VW}^2, \quad \text{ou} \quad \overline{XO'}^2 - \overline{XO}^2 = \frac{1}{4}\,\overline{VW}^2 - R^2,$$

d'où

$$(XO' - XO)\,(XO' + XO) = (XO' - XO)\,.\,OO' = \frac{1}{4}\,(\overline{OW}^2 - \overline{OV}^2) - R^2.$$

Finalement,

$$OX\,.\,OO' = R^2 = OF\,.\,OO' \quad , \quad \text{et } X \equiv F.$$

Corollaire. *Les plans radicaux de la sphère* (ω) *avec les six sphères de similitude en cause concourent au pôle* F *du plan* ω *par rapport à la sphère* (ω).

6. Théorème. *Les droites qui joignent les points* V *et* W *aux sommets* A, B, C, D *du tétraèdre* ABCD *rencontrent la sphère circonscrite* (O) *aux sommets* A', B', C', D' *et* A'', B'', C'', D'' *de deux tétraèdres égaux entre eux* A'B'C'D' *et* A''B''C''D''.

En effet, les points A', B', C', D' et A'', B'', C'', D'' sont les transformés des sommets A, B, C, D par les inversions de pôles V et W et de modules $\mu^2 = \overline{VO}^2 - R^2$ et $\eta^2 = \overline{WO}^2 - R^2$. Donc

$$B'C' = a\,.\,\frac{\mu^2}{\overline{VB}\,.\,\overline{VC}} \quad , \quad D'A' = a'\,.\,\frac{\mu^2}{\overline{VD}\,.\,\overline{DA}}, \quad \ldots.$$

et

$$B''C'' = a\,.\,\frac{\eta^2}{\overline{WB}\,.\,\overline{WC}} \quad , \quad D''A'' = a'\,.\,\frac{\eta^2}{\overline{WD}\,.\,\overline{WA}}, \quad \ldots$$

Il en résulte que

$$\frac{B'C'}{D'A'} = \frac{a}{a'}\,.\,\frac{\overline{VD}\,.\,\overline{VA}}{\overline{VB}\,.\,\overline{VC}} = \frac{a}{a'}\,.\,\frac{\overline{WD}\,.\,\overline{WA}}{\overline{WB}\,.\,\overline{WC}}.$$

Or,

$$VA : VB : VC : VD = l : m : n : p = WA : WB : WC : WD\,;$$

de sorte que

$$\frac{B'C'}{D'A'} = \frac{a}{a'}\,.\,\frac{lp}{mn} = \frac{B'C''}{D''A''}\,,\ \frac{C'A'}{D'B'} = \frac{b}{b'}\,.\,\frac{mp}{ln} = \frac{C''A''}{D''B''}\,,\ \frac{A'B'}{D'C'} = \frac{c}{c'}\,.\,\frac{np}{lm} = \frac{A''B''}{D''C''} \quad (4)$$

Les tétraèdres métaharmoniques A'B'C'D' et A''B''C''D'' du tétraèdre ABCD pour les points V et W, inscrits dans la sphère (O), dont les arêtes homologues sont proportionnelles sont donc égaux entre eux.

Corollaire. *Dans un tétraèdre orthocentrique* ABCD, *le tétraèdre métaharmonique pour l'inverse* H' *de l'orthocentre* H, *par rapport à la sphère circonscrite, est semblable au tétraèdre ayant pour sommets les pieds des hauteurs.*

B. Nouvelles propriétés du second point de Lemoine L et des centres isodynamiques V et W d'un tétraèdre ABCD.

Il s'agit du point L dont les coordonnées normales par rapport à un tétraèdre quelconque ABCD sont proportionnelles aux rayons Ra,Rb,Rc,Rd des cercles circonscrits aux triangles des faces BCD, CDA, DAB, ABC et

des points V et W communs aux sphères de similitude des quatre sphères (A, l), (B, m), (C, n), (D, p) quand l^2, m^2, n^2, p^2 sont proportionnelles aux produits bca', cab', abc', $a'b'c'$ des arêtes aboutissant aux sommets A, B, C, D, du tétraèdre ABCD.

1. Théorème. *Le second point de* LEMOINE L *se confond avec le pôle* E *du plan* ω *par rapport au tétraèdre* ABCD.

En effet, l^2, m^2, n^2, p^2 sont inversement proportionnelles aux produits $ab'c'$, $bc'a'$, $ca'b'$, abc des arêtes des faces opposées à chacun des sommets A, B, C, D, c'est-à-dire à Ra, Rb, Rc, Rd. Le pôle E du plan radical ω des sphères (O) et (ω) ayant pour coordonnées barycentriques Ra Sa, Rb Sb, Rc Sc, Rd Sd, coïncide donc avec le point L de coordonnées normales Ra, Rb, Rc, Rd.

2. Théorème. *Dans un tétraèdre* ABCD, *le second point de* LEMOINE L *se confond avec le pôle* F *du plan* ω *pour la sphère circonscrite* (O).

En coordonnées normales, l'équation de la sphère circonscrite (O) peut s'écrire, en effet,

$$aa'\left(\frac{yz}{\mathrm{R}b\,\mathrm{R}c}+\frac{xt}{\mathrm{R}a\mathrm{R}d}\right)+bb'\left(\frac{xz}{\mathrm{R}a\mathrm{R}c}+\frac{yt}{\mathrm{R}b\mathrm{R}d}\right)+cc'\left(\frac{xy}{\mathrm{R}a\mathrm{R}b}+\frac{zt}{\mathrm{R}c\,\mathrm{R}d}\right)=0.$$

Or, le plan polaire du point L a pour équation

$$\frac{x}{\mathrm{R}a}+\frac{y}{\mathrm{R}b}+\frac{z}{\mathrm{R}c}+\frac{t}{\mathrm{R}d}=0.$$

3. Théorème récapitulatif. *Dans un tétraèdre* ABCD, *les points* L, E, F *sont confondus.*

4. Théorème. *Dans un tétraèdre* ABCD, *les points* O, V, L, W *forment une division harmonique ; les centres isodynamiques* V, W *coïncident avec les centres de similitude de la sphère circonscrite* (O) *et de la sphère de centre* L *dont le carré du rayon est* $\mathrm{R}^2-\overline{\mathrm{LO}}^2$; *les sphères* (O, R), (OL), *les centres isodynamiques* V, W *et la sphère de centre* L *dont le carré du rayon* $-\lambda^2=\overline{\mathrm{LO}}^2-\mathrm{R}^2$ *appartiennent au faisceau* (O, R), ω. (Faisceau de SCHOUTE).

Cette proposition est un cas particulier des théorèmes **2**, **3**, **4**, **(A)**.

5. Théorème. *Dans un tétraèdre* ABCD, *les droites* AV, BV, CV, DV *et* AW, BW, CW, DW *qui joignent les sommets aux centres isodynamiques rencontrent la sphère circonscrite aux sommets de deux tétraèdres* **équifaciaux** A'B'C'D' *et* A''B''C''D'' *égaux entre eux* (1).

En vertu des égalités (4), pour que les arêtes opposées B'C' et D'A' du tétraèdre A'B'C'D' soient égales entre elles ainsi que les arêtes B''C'' et D''A'' du tétraèdre A''B''C''D'', il faut et il suffit que les rapports $\frac{lp}{mn}$, $\frac{mp}{ln}$, $\frac{np}{lm}$ soient proportionnels à $\frac{a'}{a}$, $\frac{b'}{b}$, $\frac{c'}{c}$.

(1) Cfr. P. DELENS, *Mathesis*, 1938 — 76.

Cette condition étant réalisée quand l^2, m^2, n^2, p^2 sont proportionnelles à bca', cab', abc', $a'b'c'$, les tétraèdres A′B′C′D′ et A″B″C″D″ sont équifaciaux et égaux entre eux.

Corollaire. *Les droites qui unissent les sommets d'un tétraèdre isodynamique* ABCD *aux centres isodynamiques* V, W *rencontrent la sphère circonscrite aux sommets de deux tétraèdres* **réguliers** A′B′C′D′, A″B″C″D″ *et réciproquement* (1).

N. B. Tarry et Neuberg, (A. F. A. S. 1886, loc. cit., p. 25), appellent *polyèdres harmoniques* tous les polyèdres dont les sommets coïncident avec les points de rencontre avec la sphère circonscrite des droites joignant les sommets d'un polyèdre régulier inscrit à un point arbitraire et ils ajoutent : « Il paraît résulter qu'un polyèdre inscrit à une sphère est *harmonique*, lorsque ses faces sont des polygones harmoniques d'un même nombre de côtés et qu'il existe un point dont les distances aux faces sont proportionnelles aux rayons de leurs cercles circonscrits. Mais il nous reste quelque doute sur cette proposition ».

Cette condition se trouve infirmée quand le polyèdre est un tétraèdre quelconque ABCD dans lequel les distances du second point de Lemoine L aux faces sont toujours proportionnelles aux rayons de leurs cercles circonscrits. Le tétraèdre ABCD dérive, en effet, d'un tétraèdre *équifacial* A′B′C′D′ inscrit à la sphère circonscrite, qu'il est facile de construire, et réciproquement (2).

6. Le plan mené par le centre O de la sphère circonscrite au tétraèdre ABCD et les centres Oα et Oδ des cercles (Oα) et (Oδ) circonscrits aux faces BCD et ABC est perpendiculaire à l'arête BC et rencontre les circonférences (Oα) et (Oδ) en quatre points α et β, α' et β'. Soient P, Q, S les intersections des couples de droites $\alpha\beta$ et $\alpha'\beta'$, $\alpha\beta'$ et $\alpha'\beta$, $\alpha\alpha'$ et $\beta\beta'$; le point P est situé sur BC ; Q et S sont les sommets de deux cônes passant par (Oα) et (Oδ). Les distances de Q aux droites $\alpha\beta$ et $\alpha'\beta'$ et, par suite, celles de tout point du plan (Q, BC), [*plan symédian* des cercles (Oα) et (Oδ)], aux plans (Oα) et (Oδ) sont proportionnelles aux diamètres $\alpha\beta$ et $\alpha'\beta'$ des deux cercles.

Soit Σ la projection orthogonale du centre O de la sphère circonscrite au tétraèdre sur le plan symédian (Q, BC). Les triangles $\Sigma\alpha\beta$ et $\Sigma\alpha'\beta'$ étant directement semblables, une rotation autour d'un axe perpendiculaire en Σ au plan O$\alpha\beta$, peut amener le triangle $\Sigma\alpha'\beta'$ à être homothétique au triangle $\Sigma\alpha\beta$; les cercles (Oα) et (Oδ) deviennent en même temps homothétiques, de sorte que les cônes [Σ, (Oα)] et [Σ, (Oδ)] sont semblables (3). Le point Σ est donc un centre de similitude des deux cercles.

---

(1) Tarry et Neuberg, A. F. A. S. 1886 — 25 et Neuberg, *Mémoire sur le tétraèdre* (1884).

(2) Y a-t-il d'autres polyèdres harmoniques dont la détermination est en contradiction avec la proposition de Tarry et Neuberg ? (V. T.).

(3) *Cône* [Σ, (Oα)] signifie : cône ayant pour sommet le point Σ et pour base le cercle (Oα).

Théorème. *Dans un tétraèdre* ABCD, *les centres de similitude des cercles circonscrits aux faces prises deux à deux appartiennent à la sphère* (OL) *décrite sur* OL *comme diamètre.* (Sphère de Brocard).

Le centre de similitude de deux cercles circonscrits aux faces du tétraèdre ABCD est, en effet, la projection orthogonale du centre O de la sphère circonscrite sur le plan symédian correspondant. Or celui-ci passe par le second point de Lemoine L ; donc le centre de similitude en cause est sur la sphère décrite sur OL comme diamètre.

Théorème. *Dans un tétraèdre* ABCD, *les axes des cercles circonscrits aux faces rencontrent la sphère de* Brocard (OL) *en des points qui sont les sommets de cônes de révolution semblables construits sur les cercles circonscrits aux faces correspondantes.*

Soient Xa, Xb, Xc, Xd les points où les perpendiculaires aux faces aux centres Oa, Ob, Oc, Od de leurs cercles circonscrits (axes de ces cercles) rencontrent la sphère de Brocard. Ces axes passent par O et les angles $OXaL$, $OXbL$, $OXcL$, $OXdL$ sont droits ; par suite, les droites LXa, LXb, LXc, LXd sont parallèles aux plans des faces BCD, CDA, DAB, ABC.

Il résulte immédiatement des coordonnées normales du second point de Lemoine L que les cônes $[Xa, (Oa)]$, $[Xb, (Ob)]$, $[Xc, (Oc)]$, $[Xd, (Od)]$ sont semblables. L'angle à la base de ces cônes, que nous désignerons par θ, est l'angle de Brocard du tétraèdre ABCD (1).

Note. Le tétraèdre ABCD dérive d'un tétraèdre équifacial A'B'C'D' déterminé comme il a été dit (5). Ψ étant l'angle de Brocard du tétraèdre A'B'C'D', on a, d'abord (2)

$$\frac{\cot\theta}{\cot\psi} = \frac{VO}{VL} = \frac{R}{\sqrt{R^2 - LO^2}}.$$

Il en résulte que

$$OL = R\sqrt{1 - \operatorname{tg}^2\theta \operatorname{tg}^2\psi}.$$

N. B. On sait que

$$\operatorname{tg}\psi = \cos A' \cos B' \cos C',$$

A', B', C' étant les angles de chacun des triangles des faces du tétraèdre équifacial A'B'C'D'.

(Janvier 1946).

---

(1) V. Thébault, *Annales*, 1922 — 173.

(2) Cfr. P. Delens, *Mathesis*, 1938 — 76 et Tarry-Neuberg, AFAS, loc. cit.

ERRATA.

Tome LX, 1946, p. 210. — **2.** Corollaire. — Au lieu de « la première sphère des douze points », lire *la sphère conjuguée.*

p. 210. — Renvoi (1), au bas de la page. — Au lieu de première sphère des douze points, lire *sphère conjuguée.*

Sur une méthode d'intégration par approximations successives des équations différentielles de forme normale

PAR

R. H. J. GERMAY
Professeur à l'Université de Liége

---

§ 1. La méthode d'approximations successives de M. E. Picard réalise l'intégration de l'équation différentielle de forme normale

$$\frac{dy}{dx} = f(x, y) \quad , \tag{1}$$

au moyen de l'intégration d'une suite indéfinie d'équations différentielles récurrentes à variables séparées.

M. E. Cotton a donné une méthode d'approximations successives ramenant l'intégration d'un **système** d'équations différentielles de forme normale

$$\frac{dy_i}{dx} = f_i(x, y_1, y_2, \dots y_n) \quad , \quad (2) \qquad (i = 1, 2, .. n)$$

à celle d'une suite indéfinie de systèmes différentiels linéaires à n inconnues (1).

En l'absence de formules générales donnant en termes finis les intégrales de systèmes différentiels linéaires à coefficients variables, nous nous proposons de modifier le mécanisme des approximations successives en n'employant que des équations différentielles du premier ordre à coefficients variables et à une seule inconnue dont on peut écrire immédiatement l'intégrale satisfaisant à des conditions initiales données. Il s'agit d'équations différentielles de la forme

$$\frac{dy}{dx} = \mathrm{P}(x)\, y + \mathrm{Q}(x) \tag{3}$$

---

(1) E. Cotton : Sur l'intégration approchée des équations différentielles (*Bulletin de la Société mathématique de France*, t. 36, 1908, pp. 225-246).

dont l'intégrale s'annulant en $x = x_0$ s'écrit

$$y(x) = e^{\int_{x_0}^{x} P(t)\,dt} \int_{x_0}^{x} Q(t)\, e^{-\int_{x_0}^{t} P(u)\,du}\, dt \qquad (4)$$

La méthode actuelle ne diffère de celle de M. E. Cotton que par le détail du calcul des approximations successives des intégrales d'un système différentiel de la forme (2). Elle s'identifie avec elle si l'on ne considère qu'une seule équation de la forme (1). Il paraît cependant utile de la rappeler dans ce cas, parce qu'elle conduit à un théorème analogue à celui de M. E. Lindelöf sur l'étendue de l'intervalle où sont assurées l'existence, la continuité et l'unicité de l'intégrale de l'équation(1).

§ 2. Posons $y = y_0 + z$ et écrivons l'équation (1) sous la forme

$$\frac{dz}{dx} = f(x, y_0 + z) = F(x, z). \qquad (5)$$

La recherche de l'intégrale de l'équation (1) prenant en x_0 la valeur y_0 revient à celle de l'intégrale de l'équation (5) se réduisant à zéro en $x = x_0$.

Supposons que la fonction réelle $F(x, z)$ puisse se mettre sous la forme

$$F(x, z) = A(x)\, z + \Phi(x, z). \qquad (6)$$

Admettons : 1°) que la fonction $A(x)$ soit continue dans l'intervalle

$$x_0 \leqslant x \leqslant x_0 + a; \qquad (7)$$

2°) que la fonction $\Phi(x, z)$ soit continue dans le champ de variation

$$x_0 \leqslant x \leqslant x_0 + a, \qquad -b \leqslant z \leqslant +b$$

et qu'elle y satisfasse à la condition de Lipschitz

$$| \Phi(x, z) - \Phi(x, z^*) | < K | z - z^* | . \qquad (9)$$

Les nombres a, b, K sont positifs fixes.

Nous désignerons par M la borne supérieure de $| \Phi(x, z) |$ dans le champ de variation (8).

§ 3. **Choix d'un intervalle.** Considérons d'abord l'équation différentielle

$$\frac{dz}{dx} = A(x)\, z + \Phi(x, o). \qquad (10)$$

Son intégrale s'annulant en x_0 a pour expression

$$z_1(x) = e^{\int_{x_0}^{x} A(t)\,dt} \int_{x_0}^{x} \Phi(t, o)\, e^{-\int_{x_0}^{t} A(u)\,du}\, dt . \qquad (11)$$

On en déduit que

$$| z_1(x) | \leqslant | e^{\int_{x_0}^{x} A(t)\,dt} | \cdot \int_{x_0}^{x} | \Phi(t, o) | \cdot | e^{-\int_{x_0}^{t} A(u)\,du} | dt \qquad (12)$$

Les fonctions réelles et continues

$$e^{\int_{x_0}^{x} A(t)\,dt} \quad , e^{-\int_{x_0}^{x} A(t)\,dt}$$

sont positives et égales à leurs propres modules.

Désignons par $\mathbf{M}$ et m les bornes supérieure et inférieure de

$$e^{\int_{x_0}^{x} A(t)\,dt}$$

dans l'intervalle $(x_o, x_o + a)$. Ces deux nombres sont positifs ; la borne supérieure de

$$e^{-\int_{x_0}^{x} A(t)\,dt} \quad \text{est } \frac{1}{m}.$$

La formule (12) donne

$$| z_1(x) | < \frac{\mathbf{M}}{m} \mathrm{M}(x - x_o). \qquad (13)$$

On aura

$$| z_1(x) | \leqslant b \qquad (14)$$

si l'on prend

$$o \leqslant x - x_o \leqslant \frac{m}{\mathbf{M}} \cdot \frac{b}{\mathrm{M}} \qquad (15)$$

Nous supposerons désormais

$$x_o \leqslant x \leqslant x_o + h, \qquad (16)$$

h étant le plus petit des nombres a et $\frac{m}{\mathbf{M}} \cdot \frac{b}{\mathrm{M}}$.

§ 4. **Construction d'une suite indéfinie de fonctions.**

La fonction $z_1(x)$ oscille entre $-b$ et b. Elle peut être introduite sous le signe fonctionnel $\Phi(x, z)$. La fonction $\Phi[x ; z_1(x)]$ est continue, donc intégrable. Elle donne lieu à la relation

$$| \Phi[x ; z_1(x)] | \leqslant \mathrm{M}. \qquad (17)$$

Considérons l'équation différentielle

$$\frac{dz}{dx} = \mathrm{A}(x)\,z + \Phi[x\,;\,z_1(x)]. \tag{18}$$

Son intégrale s'annulant en x_0 est la fonction continue

$$z_2(x) = e^{\int_{x_0}^{x} \mathrm{A}(t)\,dt} \int_{x_0}^{x} \Phi[t\,;\,z_1(t)]\,e^{-\int_{x_0}^{t} \mathrm{A}(u)\,du}\,dt. \tag{19}$$

Cette fonction oscille entre $-b$ et b quand x varie dans l'intervalle $(x_0, x_0 + h)$.

Le procédé permettant de passer de $z_1(x)$ à $z_2(x)$ peut être indéfiniment répété. Nous construisons ainsi de proche en proche une suite indéfinie de fonctions

$$z_1(x),\ z_2(x),\ \ldots.\ z_p(x),\ z_{p+1}(x)\ \ldots\ldots \tag{20}$$

La fonction $z_{p+1}(x)$ est l'intégrale s'annulant en x_0 de l'équation différentielle

$$\frac{dz}{dx} = \mathrm{A}(x)\,z + \Phi[x\,;\,z_p(x)]. \tag{21}$$

Elle est donnée par la formule

$$z_{p+1}(x) = e^{\int_{x_0}^{x} \mathrm{A}(t)\,dt} \int_{x_0}^{x} \Phi[t\,;\,z_p(t)]\,e^{-\int_{x_0}^{t} \mathrm{A}(u)\,du}\,dt \tag{22}$$

Les fonctions $z_p(x)$ sont toutes continues ; elles oscillent entre $-b$ et b quand x appartient à l'intervalle $(x_0, x_0 + h)$.

§ 5. **Convergence uniforme de la suite indéfinie (20).**

Nous pouvons écrire

$$z_{p+1}(x) - z_p(x)$$
$$= e^{\int_{x_0}^{x} \mathrm{A}(t)\,dt} \int_{x_0}^{x} \{\Phi[t\,;\,z_p(t)] - \Phi[t\,;\,z_{p-1}\ t\ \{-e^{-\int_{x_0}^{t} \mathrm{A}(u)\,du}\,dt. \tag{23}$$

Il en résulte que

$$|\,z_{p+1}(x) - z_p(x)\,|$$
$$\leqslant \left| e^{\int_{x_0}^{x} \mathrm{A}(t)\,dt} \right| \int_{x_0}^{x} |\,\Phi[t; z_p(t)] - \Phi[t; z_{p-1}(t)]\,| \left| e^{-\int_{x_0}^{t} \mathrm{A}(u)\,du} \right| dt. \tag{24}$$

Moyennant la condition de Lipschitz (9) et les remarques faites antérieurement au sujet des fonctions

$$e^{\int_{x_0}^{x} \mathrm{A}(t)\,dt},\quad e^{-\int_{x_0}^{x} \mathrm{A}(t)\,dt},$$

nous pouvons écrire à plus forte raison

$$| z_{p+1}(x) - z_p(x) | < \frac{\mathbf{M}}{m} \mathrm{K} \int_{x_0}^{x} | z_p(t) - z_{p-1}(t) | \, dt. \qquad (25)$$

Nous avons pris comme valeur initiale $z_0 = 0$.
La formule (13) s'écrit

$$| z_1(x) - z_0 | < \frac{\mathbf{M}}{m} \mathrm{M}(x - x_0). \qquad (26)$$

Attribuons à p successivement les valeurs 1, 2, ... p ; nous obtenons par la formule (25)

$$\left.\begin{aligned} | z_2(x) - z_1(x) | &< \mathrm{K} \left(\frac{\mathbf{M}}{m}\right)^2 \mathrm{M} \frac{(x - x_0)^2}{2\,!} \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ | z_p(x) - z_{p-1}(x) | &< \mathrm{K}^{p-1} \left(\frac{\mathbf{M}}{m}\right)^p . \mathrm{M} \frac{(x - x_0)^p}{p\,!} \end{aligned}\right\} \qquad (27)$$

La convergence absolue et uniforme de la série

$$z_0 + [z_1(x) - z_0] + \ldots + [z_p(x) - z_{p-1}(x)] + \ldots \qquad (28)$$

s'en déduit immédiatement. Il est équivalent de dire que la suite (20) converge uniformément. Sa limite est une fonction continue s'annulant en x_0 et oscillant entre $-b$ et $+b$ quand x varie dans l'intervalle $(x_0, x_0 + h)$. C'est l'intégrale unique de l'équation différentielle (5) jouissant des propriétés indiquées.

§ 6. **Un théorème analogue au théorème de Lindelöf** (1).

Soit M_0 la borne supérieure de $| \Phi(x, o) |$ dans l'intervalle $(x_0, x_0 + a)$. Conservons $z_0 = 0$ comme valeur initiale. Nous pouvons écrire, au lieu de la formule (13), l'inégalité suivante

$$| z_1 - z_0 | < \frac{\mathbf{M}}{m} \mathrm{M}_0 (x - x_0). \qquad (29)$$

La valeur de z_1 peut être introduite sous le signe fonctionnel $\Phi(x, z)$ si

$$\frac{\mathbf{M}}{m} \mathrm{M}_0 (x - x_0) \leqslant b. \qquad (30)$$

---

(1) E. Lindelöf : Sur l'application des méthodes d'approximations successives à l'étude des intégrales réelles des équations différentielles ordinaires (*Journal de Mathématiques pures et appliquées*, 4e série, tome X, 1894, pp. 117-128).

Supposons cette condition réalisée. La fonction z_2 étant encore définie par la formule (19), nous pouvons écrire

$$| z_2(x) - z_1(x) | < \frac{\mathbf{M}}{m} \mathrm{K} \int_{x_0}^{x} | z_1(t) - z_0 | \, dt \qquad (31)$$

et à plus forte raison

$$| z_2(x) - z_1(x) | < \left(\frac{\mathbf{M}}{m}\right)^2 \mathrm{K M_0} \frac{(x - x_0)^2}{2!}. \qquad (32)$$

La relation

$$| z_2(x) - z_0 | \leqslant | z_2(x) - z_1(x) | + | z_1(x) - z_0 | \qquad (33)$$

fournit alors

$$| z_2(x) - z_0 | < \frac{\mathbf{M}}{m} \mathrm{M_0} (x - x_0) + \mathrm{K} \left(\frac{\mathbf{M}}{m}\right)^2 \mathrm{M_0} \frac{(x - x_0)^2}{2!}. \qquad (34)$$

La fonction $z_2(x)$ peut être introduite sous le signe $\Phi(x, z)$ si

$$\frac{\mathbf{M}}{m} \mathrm{M_0} (x - x_0) + \mathrm{K} \left(\frac{\mathbf{M}}{m}\right)^2 \mathrm{M_0} \frac{(x - x_0)^2}{2!} \leqslant b. \qquad (35)$$

Supposons encore cette condition réalisée, et d'une manière générale, admettons que nous ayons pu construire de proche en proche les fonctions $z_3(x)$, .. $z_p(x)$, cette dernière satisfaisant à l'inégalité

$$x) - z_0 | < \frac{\mathbf{M}}{m} \mathrm{M_0} (x - x_0) + \mathrm{K} \left(\frac{\mathbf{M}}{m}\right)^2 \mathrm{M_0} \frac{(x - x_0)^2}{2!} + .. + \mathrm{K}^{p-1} \left(\frac{\mathbf{M}}{m}\right)^p \mathrm{M_0} \frac{(x - x_0)^p}{p!} \leqslant b \qquad (36)$$

avec la condition

$$\frac{\mathbf{M}}{m} \mathrm{M_0} (x - x_0) + \mathrm{K} \left(\frac{\mathbf{M}}{m}\right)^2 \mathrm{M_0} \frac{(x - x_0)^2}{2!} + .. + \mathrm{K}^{p-1} \left(\frac{\mathbf{M}}{m}\right)^p \mathrm{M_0} \frac{(x - x_0)^p}{p!} \leqslant b. \qquad (37)$$

Nous pouvons encore écrire la formule (22). L'égalité

$$z_{p+1}(x) - z_1(x) =$$

$$e^{\int_{x_0}^{x} \mathrm{A}(t)\, dt} \int_{x_0}^{x} \{ \Phi [t, z_p(t)] - \Phi (t, z_0) \} \, e^{-\int_{x_0}^{t} \mathrm{A}(u)\, du} \, dt \qquad (38)$$

nous donne immédiatement

$$| z_{p+1}(x) - z_1(x) | < \frac{\mathbf{M}}{m} \mathrm{K} \int_{x_0}^{x} | z_p(t) - z_0 | \, dt. \qquad (39)$$

Moyennant (36), il vient à plus forte raison

$$| z_{p+1}(x) - z_1(x) | < \mathrm{K} \left(\frac{\mathbf{M}}{m}\right)^2 \mathrm{M_0} \frac{(x - x_0)^2}{2!} + \mathrm{K}^2 \left(\frac{\mathbf{M}}{m}\right)^3 \mathrm{M_0} \frac{(x - x_0)^3}{3!} + \ldots$$

$$+ \mathrm{K}^p \left(\frac{\mathbf{M}}{m}\right)^{p+1} \mathrm{M_0} \frac{(x - x_0)^{p+1}}{(p+1)!}. \qquad (40)$$

La relation

$$| z_{p+1}(x) - z_o | \leqslant | z_{p+1}(x) - z_1(x) | + | z_1(x) - z_o | \qquad (41)$$

nous permet alors d'écrire

$$|z_{p+1}(x) - z_o| < \frac{\mathbf{M}}{m} M_o \frac{(x-x_o)}{1!} + K\left(\frac{\mathbf{M}}{m}\right)^2 M_o \frac{(x-x_o)^2}{2!} + \ldots + K^p \left(\frac{\mathbf{M}}{m}\right)^{p+1} M_o \frac{(x-x_o)^{p+1}}{(p+1)!} \quad (4$$

et la formule (36) est générale.

Les conditions (30), (35), (37) seront réalisées pour toutes les valeurs de p si l'on a

$$\frac{\mathbf{M}}{m} M_o \frac{x-x_o}{1!} + K\left(\frac{\mathbf{M}}{m}\right)^2 M_o \frac{(x-x_o)^2}{2!} + \ldots + K^{p-1}\left(\frac{\mathbf{M}}{m}\right)^p M_o \frac{(x-x_o)^p}{p!} + \ldots \leqslant b, \quad (43)$$

c'est-à-dire

$$\frac{M_o}{K}\left[K \frac{\mathbf{M}}{m}(x - x_o) \right]_e - 1 \leqslant b, \qquad (44)$$

et finalement

$$o < x - x_o \leqslant \frac{m}{\mathbf{M}} \cdot \frac{1}{K} \log_e \left(1 + \frac{bK}{M_o}\right). \qquad (45)$$

Ainsi, les approximations successives définies par la formule récurrente (22) convergent dans l'intervalle $(x_o, x_o + h)$ où h est le plus petit des nombres

$$a \text{ et } \frac{m}{\mathbf{M}} \cdot \frac{1}{K} \cdot \log_e \left(1 + \frac{bK}{M_o}\right).$$

Nous obtenons ainsi un théorème analogue à celui de M. E. Lindelöf.

§ 7. Les considérations précédentes peuvent s'étendre aux systèmes différentiels de forme normale. Nous posons

$$y_1 = y_1^o + z_1, \ldots y_n = y_n^o + z_n. \qquad (46)$$

Les équations différentielles (2) s'écrivent

$$\frac{dz_j}{dx} = f_j(x, y_1^o + z_1, \ldots y_n^o + z_n) = F_j(x, z_1, \ldots z_n) \ , \ (j = 1 \ldots n). \qquad (47)$$

Nous admettons que les fonctions F_j peuvent se mettre sous la forme

$$F_j(x, z_1, \ldots z_n) = A_j(x) z_j + \Phi_j(x, z_1, \ldots z_n) \ , \ (j = 1, \ldots n). \qquad (48)$$

Les fonctions $A_j(x)$ sont supposées continues dans l'intervalle $(x_o, x_o + a)$. Les fonctions Φ_j sont continues dans le champ de variation

$$x_o \leqslant x \leqslant x_o + a, \qquad -b_j \leqslant z_j \leqslant b_j \ , \ (j = 1, \ldots n), \qquad (49)$$

où elles satisfont à des conditions de Lipschitz

$$\Phi_j(x, z_1 \ldots z_n) - \Phi_j(x, z_1^*, \ldots z_n^*) \mid < K^{j1} \mid z_1 - z_1^* \mid + \ldots + K_{jn} \mid z_n - z_n^* \mid (j = 1, \ldots n). \quad (50)$$

Nous désignons par M_j la borne supérieure de $\mid \Phi_j \mid$ dans le champ de variation (49) et par $\mathbf{M}_j$, m_j les bornes supérieures et inférieures respectives des fonctions

$$e^{\int_{x_o}^{x} A_j(t)\, dt}, \quad (j = 1, \ldots n),$$

dans l'intervalle $(x_o, x_o + a)$. Nous représentons enfin par h le plus petit des nombres a et

$$\frac{m_j}{\mathbf{M}_j} \cdot \frac{b_j}{M_j} \quad , \quad (j = 1, 2, \ldots n).$$

Prenons comme valeurs initiales $z_{jo} = 0$, $(j = 1, \ldots n)$, et désignons par $z_{11}(x), \ldots z_{n1}(x)$ les solutions s'annulant en $x = x_o$ des équations différentielles

$$\frac{dz_{j1}}{dx} = A_j(x)\, z_{j1} + \Phi_j(x\,;\, o, o, \ldots o) \quad , \quad (j = 1, \ldots n). \qquad (51)$$

Nous avons ainsi

$$z_{j1}(x) = e^{\int_{x_o}^{x} A_j(t)\, dt} \int_{x_o}^{x} \Phi_j(t\,;\, o, \ldots o)\, e^{-\int_{x_o}^{t} A_j(u)\, du}\, dt, \qquad (52)$$

$$(j = 1, 2, \ldots n).$$

Si nous attribuons à x des valeurs comprises entre x_o et $x_o + h$, celles des $z_1(x)$ oscillent respectivement entre les nombres $-b_j$ et b_j et peuvent être introduites sous les signes fonctionnels Φ_j.

De proche en proche, nous pouvons ainsi construire les termes de n suites indéfinies de fonctions

$$z_{j1}(x), z_{j2}(x), \ldots z_{j,\mu}(x), z_{j,\mu+1}(x), \ldots, (j = 1, 2, \ldots n) \qquad (53)$$

en prenant pour les $z_{j,\mu+1}(x)$ les intégrales s'annulant en $x = x_o$ des équations différentielles

$$\frac{dz_{j,\mu+1}}{dx} = A_j(x)\, z_{j,\mu+1} + \Phi_j[x;\, z_{1\mu}(x), \ldots z_{n\mu}(x)]\, dx, \quad (j = 1 \ldots n). \quad (54)$$

Les fonctions $z_{j,\mu+1}(x)$ sont données par les formules

$$z_{\mu+1}(x) = e^{\int_{x_o}^{x} A_j(t)\, dt} \int_{x_o}^{x} \Phi_j[x\,;\, z_{1\mu}(t), \ldots z_{n\mu}(t)]\, e^{-\int_{x_o}^{t} A_j(u)\, du}\, dt, \quad (j = 1, \ldots n). \quad (55)$$

Désignons par $\frac{\mathbf{M}}{m}$ le plus petit des nombres $\frac{\mathbf{M}_j}{m}$, par K la plus grande des sommes

$$K_{11} + \ldots + K_{n1}, \ldots\ldots, K_{1n} + \ldots K_{nn}$$

et posons enfin

$$\mathbf{M} = \sum_{j=1}^{j=n} \mathbf{M}_j. \tag{56}$$

Nous obtenons par des considérations analogues à celles du paragraphe 5 les formules

$$\sum_{j=1}^{j=n} | z_{j1}(x) - z_j^o | < \frac{\mathbf{M}}{m} \mathrm{M}, \quad \sum_{j=1}^{j=n} | z_{j,\mu+1}(x) - z_{j,\mu}(x) | < \frac{\mathbf{M}}{m} \mathrm{K} \int_{x_0}^{x} \sum_{j=1}^{j=n} | z_{j,\mu}(t) - z_{j,\mu-1}($$

Nous en déduisons

$$\sum_{j=1}^{j=n} | z_{j,\mu+1}(x) - z_{j,\mu}(x) | < \mathrm{K}^{\mu} \left(\frac{\mathbf{M}}{m}\right)^{\mu+1} \frac{(x - x_0)^{\mu+1}}{\mu + 1\,!}. \tag{58}$$

Ainsi, les suites (53) convergent uniformément vers les intégrales continues des équations (47) s'annulant en $x = x_o$.

§ 8. Désignons par M_{jo} la borne supérieure de $| \Phi_j(x\,;\, o, .. o) |$ dans l'intervalle $(x_o, x_o + a)$ et posons

$$\mathrm{M}_o = \sum_{j=1}^{j=n} \mathrm{M}_{jo}. \tag{59}$$

Reprenons alors les raisonnements du paragraphe 6. Ils nous conduisent à la formule

$$\sum_{j=1}^{j=n} | z_{j,\mu+1}(x) - z_{jo} | < \frac{\mathbf{M}}{m} \mathrm{M}_o \frac{(x - x_o)}{1\,!} + \mathrm{K} \left(\frac{\mathbf{M}}{m}\right)^2 \mathrm{M}_o \frac{(x - x_o)^2}{2\,!} + \ldots \mathrm{K}^{\mu} \left(\frac{\mathbf{M}}{m}\right)^{\mu+1} \mathrm{M}_o \frac{(x - x_o)^{\mu+1}}{(p+1)!}$$

analogue à la formule (36). Représentons par b le plus petit des nombres $b_1, \ldots b_n$. L'existence, la continuité, l'unicité du système de solutions des équations différentielles (47) satisfaisant aux conditions initiales indiquées sont assurées dans l'intervalle $(x_o, x_o + h)$ où h est le plus petit des nombres

$$a \text{ et } \frac{m}{\mathbf{M}} \cdot \frac{1}{\mathrm{K}} \cdot \log_e \left(1 + \frac{b\,\mathrm{K}}{\mathrm{M}_o}\right).$$

La dioptre d'Archimède

PAR

ALBERT LEJEUNE

Aspirant du Fonds National
de la Recherche Scientifique

1. — **Instrument et procédé de mesure.** Dans l'*Arénaire* (1), Archimède décrit incidemment le procédé grâce auquel il a réussi à déterminer approximativement le diamètre apparent du soleil. Laissons-lui la parole :

« (**I 12**) Une longue règle fut posée sur un pied vertical, en un endroit d'où l'on pouvait apercevoir le soleil levant. Aussitôt après le lever du soleil, alors que celui-ci était sur l'horizon et pouvait être regardé en face, on déposa sur la règle un cylindre vertical fait au tour et on plaça la *pupille* à l'extrémité de la règle : le cylindre, situé entre la *pupille* et le soleil, éclipsait celui-ci. Le cylindre fut éloigné de la *pupille* et arrêté au moment où un peu du soleil commençait à apparaître de part et d'autre. »

« (**13**) Si la *pupille* voyait réellement à partir d'un seul point, l'angle compris entre les droites issues de l'extrémité de la règle où se trouvait la *pupille* et tangentes au cylindre serait moindre que l'angle de sommet à la *pupille* auquel s'ajuste le soleil, puisque l'on apercevait quelque chose du soleil de part et d'autre du cylindre. Mais puisque les *pupilles* voient non à partir d'un seul point, mais à partir d'une certaine grandeur, on prit un petit cylindre de diamètre non moindre que celui de la *pupille* (2) et on le fixa à l'extrémité de la

---

(1) *Archimedis Opera omnia iterum edidit* J.-L. Heiberg, Leipzig, Teubner 1910-15, Vol. 2, p. 22,222 à p. 226,20.

(2) Le texte (Heiberg 224, 10) est : « ἐλάφθη τι μέγεθος στρογγύλον οὐκ ἔλαττον ὄψιος ». « Une grandeur arrondie », c'est-à-dire un des deux petits cylindres qui seront obtenus par le procédé décrit au paragraphe 14. Il est inutile de supposer qu'Archimède fabrique une sphère de même diamètre que ces deux petits cylindres : ce serait ajouter une cause d'erreur et rendre plus difficile le tracé des tangentes qui comprennent les angles à mesurer. P. Ver Eecke, *Les Œuvres complètes d'Archimède...*, Bruxelles 1921, p. 357, traduit de même : « une dimension cylindrique ».

règle où se trouvait la *pupille*. L'angle formé par les droites tangentes à la fois à ce petit cylindre et au cylindre (curseur) [1] était moindre que l'angle de sommet à la *pupille* auquel s'ajuste le soleil. »

« (**14**) ..... »

« (**15**) D'autre part, l'angle non moindre que celui de sommet à la *pupille* auquel s'ajuste le soleil fut pris de la manière suivante : sur la règle, le cylindre (curseur) fut arrêté à une distance de la *pupille* telle qu'il éclipsait totalement le soleil; l'angle formé par les droites issues de l'extrémité de la règle où se trouvait la *pupille* et tangentes au cylindre (curseur) n'est pas moindre que l'angle de sommet à la *pupille* auquel s'ajuste le soleil. »

« (**16**) On compara les angles ainsi obtenus à l'angle droit et on trouva que l'angle rapporté au point de repère [2] (l'angle par excès que l'on a négligé de corriger) valait $\frac{1}{164}$ d'angle droit, tandis que l'angle par défaut valait $\frac{1}{200}$ d'angle droit. Il est donc évident que l'angle de sommet à la *pupille* auquel s'ajuste le soleil (le diamètre apparent du soleil) est inférieur à $\frac{1}{164}$ et supérieur à $\frac{1}{200}$ d'angle droit.»

Nous avons intentionnellement sauté le paragraphe 14 : nous y reviendrons tout à l'heure. Nous avons partout rendu le grec ὄψις par « la *pupille* » : la suite, pensons-nous, justifiera notre interprétation.

2. — **Principes de la méthode d'Archimède.** Essayons de dégager aussi clairement que possible les principes de la méthode d'Archimède.

a) Supposons qu'il soit possible de déterminer avec précision la position du cylindre curseur pour laquelle le soleil est exactement éclipsé. Soient (figure 1) PB la règle de la dioptre, ABC le diamètre du cylindre curseur dans cette position. En menant du point de repère P les tangentes au cylindre ABC, on obtient l'angle APC, que nous appellerons l'*angle brut*.

Cet angle n'est pas l'angle à déterminer. Il le serait si la portion utile de la cornée se réduisait au point P. En réalité, l'œil voit à

---

[1] Heiberg 224, 13 : « τοῦ τε μεγέθεος καὶ τοῦ κυλίνδρου ». Il semble qu'Archimède use à dessein du terme vague μέγεθος parce qu'en employant le mot cylindre à la fois pour le cylindre curseur et pour le cylindre correcteur, il risquerait d'être peu compréhensible.

[2] D'après Heiberg, p. 227, note 1, l'expression ἐν στίγῳ est douteuse.

partir d'un petit cercle de diamètre OQ. L'angle à évaluer n'a donc pas son sommet en P, mais en S, point d'intersection des tangentes menées à la fois au cylindre curseur et au diamètre pupillaire. La correction consistera à remplacer le point P par la droite OQ. Pratiquement, on placera en P un petit cylindre fixe de diamètre OQ de façon à obtenir graphiquement l'*angle corrigé* ASC. Nous examinerons tantôt comment Archimède se propose d'évaluer OQ, diamètre du cylindre correcteur.

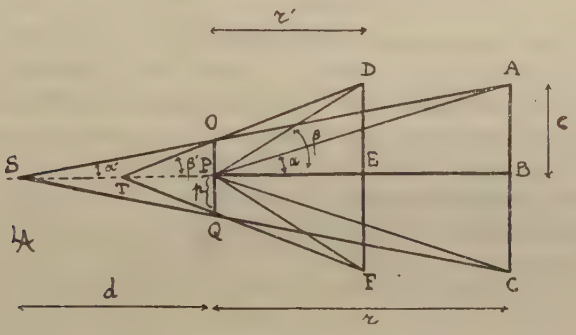


FIG. 1.

b) Archimède renonce à adopter un résultat net. Sans doute n'est-il pas possible de décider avec certitude à quel moment précis le cylindre curseur éclipse ni plus ni moins que le soleil (1) ? Archimède se résout à prendre deux résultats approchés par excès et par défaut. Pour la détermination d'une limite inférieure, il donne au cylindre curseur une position ABC telle qu'un peu de soleil apparaît de part et d'autre. Pour la détermination d'une limite supérieure, il rapproche le cylindre curseur jusqu'à ce que l'éclipse soit incontestablement totale, soit en DEF. Il obtient ainsi un *angle brut par défaut* 2α et un *angle brut par excès* 2β.

1) *Le résultat par défaut doit nécessairement être corrigé.* En effet, appelons σ le résultat exact à encadrer, c'est-à-dire l'angle que l'on obtiendrait, après correction, si le cylindre couvrait exactement le soleil. On a :

$$2\alpha > 2\alpha' < \sigma$$

(1) Archimède (*Arén.* I 11) note que ni la vue, ni les mains, ni les appareils ne sont suffisamment sûrs pour obtenir un résultat net. Il se résigne d'autant plus facilement aux résultats approchés que ceux-ci suffisent au but qu'il se propose.

Il se pourrait donc que l'excès de l'angle brut par défaut 2α sur l'angle par défaut corrigé $2\alpha'$ soit suffisant pour que 2α soit malgré tout un résultat par excès au lieu du résultat par défaut demandé.

2) En revanche, *l'angle brut par excès* 2β *peut être conservé tel quel.* En effet : $2\beta > 2\beta' > \sigma$

Sans aucune correction, l'angle brut 2β est certainement un résultat par excès.

c) Résultats : limite inférieure : 27′ *(angle par défaut corrigé* $2\alpha'$*)*
limite supérieure : 32′56″ env. *(angle par excès non corrigé* 2β*)*

3. — **Cette méthode est théoriquement correcte.** Archimède a parfaitement raison lorsqu'il estime que l'angle rapporté au point de repère de la règle n'est pas l'angle à évaluer. Son concept de la « grandeur à partir de laquelle la pupille voit » correspond à un facteur réel qu'il est facile de mettre en évidence au moyen des données de l'optique moderne.

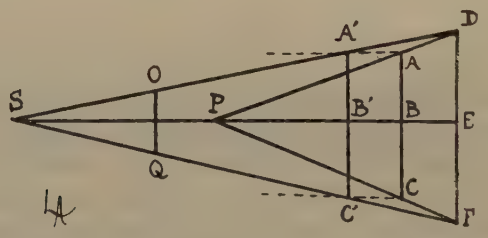


Fig. 2.

Du point de vue qui nous occupe, l'œil peut être représenté schématiquement par une lentille d'ouverture bien déterminée OQ, celle-ci étant fonction de l'ouverture pupillaire. Soient PB la règle de la dioptre et DEF le diamètre du disque solaire. Supposons le cylindre curseur dans une position telle que son diamètre AC sous-tende au point P le même angle DPF que le diamètre solaire DF. Il n'éclipse pas encore totalement le soleil. En effet, des faisceaux lumineux comme ODP et PFQ, issus des extrémités D et F du diamètre solaire, arrivent encore en ordre utile sur la cornée et donnent des images rétiniennes perceptibles pour autant que l'éclairement de celles-ci soit suffisant.

Puisque l'éclipse est totale, le diamètre du cylindre curseur se trouve non pas en ABC, mais plus rapproché de l'œil en A′B′C′, de telle sorte

que les tangentes DA′ et FC′ tombent en O et en Q ou en dehors de OQ. A ce moment, aucun rayon lumineux issu d'un point quelconque du soleil ne peut pénétrer dans l'œil.

L'angle à évaluer n'est donc pas l'angle brut A′PC′, même en supposant que P, extrémité de la règle, coïncide avec le sommet de la cornée, mais A′SC′ qui ne peut être obtenu qu'en remplaçant le point P par une petite droite OQ. Le résultat d'Archimède sera exact dans la mesure où le diamètre de son petit cylindre correcteur représentera adéquatement la dimension OQ.

4. — **Détermination du cylindre correcteur.** Dans le paragraphe 14, Archimède explique comment on obtient le cylindre correcteur adéquat :

« (**14**) On trouve la grandeur non moindre que la *pupille* de la manière suivante : on prend deux cylindres minces de même épaisseur, l'un blanc, l'autre pas; on les place devant la *pupille*, le blanc à une certaine distance, l'autre aussi près que possible, au point de toucher le visage. Si donc les cylindres choisis sont plus étroits que la *pupille*, le cylindre rapproché est embrassé par elle et le cylindre blanc est aperçu; quand les cylindres sont de beaucoup plus étroits, en entier; quand ils ne le sont qu'un peu plus, des parties du cylindre blanc apparaissent de part et d'autre du cylindre proche de la *pupille*. On adopte les cylindres de diamètre tel que l'un éclipse l'autre sans cacher un espace plus étendu. Une grandeur telle que l'épaisseur des cylindres qui produisent cet effet n'est certainement pas moindre que la *pupille*. »

Les faits décrits dans ce paragraphe s'expliquent très bien théoriquement par la simple application des théories modernes (1).

Soient OQ le diamètre de la lentille schématisant l'œil diaphragmé par l'iris, ABC et DEF les diamètres des deux cylindres égaux. L'un, ABC, est placé aussi près que possible de la cornée. L'autre, DEF, est blanc et plus éloigné (figure 3).

Soit ABC $<$ OQ. Il est évident qu'il intercepte tous les rayons lumineux utiles issus de points-objets intérieurs à la « zone d'éclipse » AKC, obtenue en prolongeant les tangentes OA et QC jusqu'à leur point d'intersection K.

En revanche, une partie des rayons issus de points extérieurs à cette zone, comme D, E, F, tombent en ordre utile sur la cornée. Les points D, E, F, donnent donc une image rétinienne : ils sont bel

(1) Nous appliquons au cas d'Archimède le paragr. 262 de H. Bouasse, *Optique et Photométrie dites géométriques*, Paris, Delagrave, 1934.

et bien aperçus « au travers » du cylindre-écran AC, pour autant que l'éclairement de cette image reste suffisant. Le cylindre-écran n'a

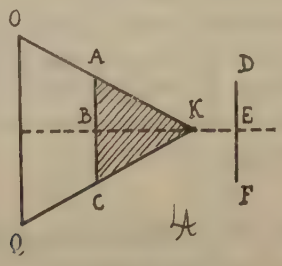


Fig. 3.

d'autre effet que de diminuer dans une proportion plus ou moins importante l'éclairement des images rétiniennes.

La portée de la zone d'éclipse, BK, est fonction à la fois du diamètre du cylindre-écran AC, de la distance de celui-ci à l'œil et de la grandeur de l'ouverture pupillaire qui conditionne la valeur de OQ. Ces deux derniers facteurs peuvent être considérés comme pratiquement constants au cours d'une série ininterrompue d'essais. Archimède utilise successivement des paires de cylindres égaux dont le diamètre est, par exemple, choisi de plus en plus grand. A mesure que ce diamètre croît, la portée BK de la zone d'éclipse passe de zéro à l'infini.

Il faut supposer qu'Archimède pose les cylindres blancs à une distance constante BE des cylindres-écrans, détail qu'il omet de nous signaler. Jusqu'à une certaine valeur de AC, pour laquelle le sommet K de la zone d'éclipse atteint le point E, le cylindre blanc DF apparaît tout entier. Au delà de cette valeur, une portion centrale de plus en plus importante du cylindre blanc se trouve éclipsée. Toutefois, l'éclipse ne pourra devenir totale qu'au moment où les diamètres AC et DF des cylindres employés deviendront égaux à OQ. En réalité, la lumière reçue des parties extrêmes de DF devient imperceptible un peu avant que les limites AK et CK de la zone d'éclipse deviennent rigoureusement parallèles.

On voit que non seulement Archimède a raison de juger nécessaire la correction des angles bruts, mais aussi que son procédé de détermination du cylindre correcteur lui fournit une évaluation théoriquement exacte de la dimension à substituer au point-sommet des angles bruts. Sa « dimension à partir de laquelle la pupille voit » répond à une réalité et sa méthode pour la mesurer convient.

5. — **Difficultés pratiques.** Théoriquement, les apparences doivent être telles qu'Archimède les décrit. A une seule condition : qu'il ait réussi à accommoder constamment son œil sur le cylindre blanc. Nous avons, à maintes reprises, essayé de répéter l'expérience d'Archimède en remplaçant les deux petits cylindres égaux par des languettes de carton blanches et noires de 1 à 7 mm de large. Personnellement, nous ne parvenons jamais à accommoder sur la languette blanche. Notre œil renonce à tout effort d'accommodation et met au point sur l'infini. Il résulte de là que les phénomènes observés deviennent très différents : nous apercevons la languette blanche toujours dédoublée. Nous tombons, semble-t-il, dans un des cas décrits par le P. Scheiner (1). Les faits s'expliquent, en tout cas, très bien de cette manière.

Soient (figure 4) AB le diamètre de la lentille qui schématise l'œil diaphragmé, C un point-objet situé à une distance nécessitant un effort sensible d'accommodation. Le faisceau lumineux utile ACB, divergeant à partir du point C, est transformé en un faisceau convergent AC'B. Si l'œil accommodait sur C, C' tomberait exactement sur la rétine, qui recevrait une image ponctuelle. Mais l'œil est accommodé pour l'infini : C' tombe au delà de la rétine R et l'image rétinienne est un cercle de diffusion DE.

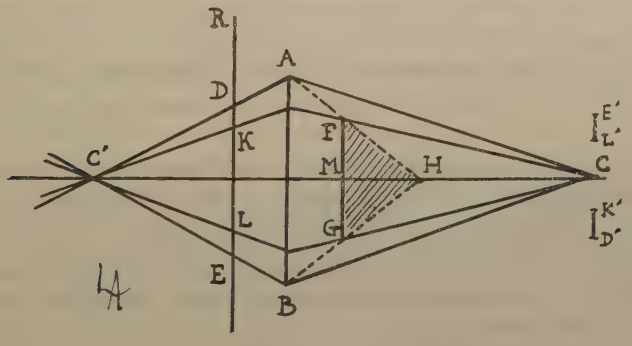


FIG. 4.

On place presque contre la cornée le cylindre de diamètre FG<AB, tel que C est en dehors de la zone d'éclipse FHG. A partir de ce moment ne pénètrent plus dans l'œil que deux minces faisceaux lumi-

(1) Sur l'expérience du P. Scheiner, voir par ex. ROGER G. et BINET L., *Traité de Physiologie normale et pathologique*, Paris 1935, tome X, fasc. II, p. 1421 ou H. VON HELMHOLTZ, *Hdb. der Physiologischen Optik*, Hamburg 1909³, p. 104.

neux, ACF et BCG, qui forment sur la rétine R deux petits cercles de diffusion distincts DK et LE. Ces images rétiniennes sont extériorisées, DK en K′D′ et LE en E′L′ : C'est vu dédoublé. L'image de droite K′D′ provient du faisceau lumineux de gauche ACF et l'image de gauche E′L′, du faisceau de droite BCG. Quand on imprime au cylindre-écran FG un mouvement de gauche à droite, puis de droite à gauche, on supprime alternativement l'image de gauche et l'image de droite : C semble osciller dans le même sens que le cylindre-écran.

Dans l'expérience d'Archimède, les choses se compliquent du fait que C devient un cylindre de même diamètre que FG. On aperçoit généralement deux images distinctes du cylindre blanc C, séparées par un trait noir plus ou moins large L′K′, projection de la zone rétinienne obscure KL. Ce trait noir n'a rien à voir avec la zone d'éclipse FGH. L'existence de celle-ci ne se manifeste plus par une ombre centrale qui couvre peu à peu le cylindre blanc, mais par deux ombres latérales dont l'une envahit l'image de gauche E′L′ par la gauche E′, et l'autre l'image de droite K′D′ par la droite D′.

Ceci s'explique aisément. La distance MC entre les deux cylindres égaux est constante. Supposons que le diamètre des cylindres choisis est tel que le sommet H de la zone d'éclipse tombe sur C. Alors, l'image de droite K′D′ ne représente plus que la moitié gauche du cylindre C, cependant que l'image de gauche E′L′ représente la moitié droite du même cylindre. La moitié éclipsée du cylindre C se localise donc dans l'une et l'autre image du côté extérieur en E′ et en D′, et non du côté intérieur en L′ et en K′, comme on pourrait le croire a priori.

Supposons maintenant que l'on prenne des cylindres de diamètre FG encore plus grand. H, sommet de la zone d'éclipse, tombe de plus en plus loin au delà de C. Les images E′L′ et K′D′ du cylindre blanc représentent chacune moins d'une moitié de ce cylindre : mais l'ombre gagne sur les images non pas dans la région centrale, mais de D′ vers K′ et de E′ vers L′.

Si, au contraire, on prend des cylindres de diamètre FG de plus en plus petit, H tend à venir se confondre avec M. Les deux images E′L′ et K′D′ représentent chacune plus de la moitié du cylindre blanc et il arrive un moment où elles le représentent chacune tout entier. C'est alors qu'on se rend le mieux compte qu'il y a deux images distinctes.

Tels sont les faits que nous observons quand nous essayons de reproduire l'expérience d'Archimède, et telle est l'explication qu'il faut vraisemblablement en donner. Si celle-ci est exacte, les apparences ne sont telles que parce que notre œil refuse d'accommoder sur le

cylindre blanc (1). S'il y consentait, l'image de ce cylindre serait simple et nette sur la rétine et l'interposition du cylindre-écran devrait se manifester par une ombre centrale.

Est-ce à dire qu'Archimède a mal observé ? Il est possible qu'il ait pris le trait noir qui sépare les deux images partielles du cylindre blanc pour l'éclipse centrale de ce cylindre. Ceci impliquerait qu'il a opéré dans des conditions telles que le dédoublement total du cylindre blanc n'était pas bien apparent ; ou encore qu'il énonce simplement une théorie complète de faits qu'il n'a pas observés en détail et qu'il n'a pas réexaminés en fonction de l'interprétation adoptée.

Il serait cependant téméraire de notre part de généraliser notre cas, lequel peut fort bien être particulier. Dans le domaine de l'optique physiologique, on ne saurait assez se méfier des différences individuelles que seuls des essais répétés sur un grand nombre de sujets peuvent faire apparaître. Il nous paraît très possible qu'Archimède ait pu accommoder son œil sur le cylindre blanc (2). Seul un spécialiste de ce genre de questions aurait la compétence voulue pour en décider.

A supposer même, d'ailleurs, qu'Archimède se soit, sans s'en rendre compte, trouvé en présence du phénomène de Scheiner, cette ignorance n'était pas de nature à fausser le résultat final de l'expérience. De toute façon, à partir d'un diamètre déterminé, le cylindre placé contre l'œil commence à jouer correctement son rôle d'écran et ce diamètre représente bien « la dimension à partir de laquelle la pupille voit » qu'il s'agit de substituer au point-sommet de l'angle brut par défaut.

---

(1) Notre œil droit est myope et nécessite un verre correcteur divergent de 3 dioptries. Les choses se passent comme nous les décrivons quand notre œil est corrigé et que son *punctum remotum* est reporté à l'infini. Lorsque nous observons à l'œil nu, nous constatons que la languette blanche est vue simple lorsque nous la plaçons à une trentaine de centimètres de notre œil, c'est-à-dire lorsqu'elle se situe à hauteur de notre *punctum remotum* de myope. Lorsque la languette blanche est en deçà de ce point, les apparences sont les mêmes qu'avec l'œil corrigé. Lorsqu'elle est au delà, nous tombons dans le second cas décrit par Scheiner : lorsque nous déplaçons la languette-écran d'un côté, nous supprimons celle des deux images qui se situe du même côté,et la languette blanche semble se déplacer en sens contraire par rapport au mouvement de la languette-écran. Ceci semble confirmer que notre œil renonce à tout effort d'accommodation et reste au point sur son *punctum remotum*.

(2) Il est souvent impossible à un observateur non exercé d'accommoder à volonté pour n'importe quelle distance, mais, dans le cas d'Archimède, l'œil a un objet bien déterminé, le cylindre blanc, sur lequel il semblerait qu'il doive pouvoir s'adapter. La présence insolite du cylindre-écran en deçà de la zone de la vision distincte semble paralyser chez nous tout effort accommodatif.

6. — **Le sens du mot** ὄψις. Le terme ὄψις revient un grand nombre de fois dans le passage que nous analysons et en constitue la principale difficulté. D'une part, l'ὄψις est ce que l'observateur place à l'extrémité de la règle pour effectuer les visées. En première approximation, il s'agit donc de l'*œil*. Heiberg traduit invariablement « oculus ». Ce sens convient presque partout et même dans l'expression « la grandeur à partir de laquelle l'*œil* voit ».

Mais nous savons, d'autre part, que la diamètre du cylindre correcteur, déterminé par la méthode décrite au paragraphe 14, représente la grandeur de l'ὄψις. A priori, on ne peut plus traduire ὄψις par œil. Ce serait supposer qu'Archimède estime obtenir de cette façon le diamètre du globe oculaire, ce qui enlève toute espèce de sens à la correction.

Nous avons montré qu'Archimède mesure ainsi un facteur objectif. Il est donc possible de déterminer approximativement le résultat concret qu'il a obtenu et, corollairement, de se rendre compte de ce que ce résultat pouvait paraître représenter.

Lorsqu'on répète les essais à des moments ou à des endroits divers, on ne peut manquer de constater que la quantité à mesurer n'est pas une constante. On s'y attendait puisque l'ouverture pupillaire, s'adaptant aux différences d'éclairement de la rétine, peut varier en surface dans les proportions de 1 à 9 (1). De fait, selon que nous opérons par temps clair ou couvert, à l'aube ou à midi, à l'intérieur ou dans des conditions diverses d'éclairage artificiel, nous obtenons des résultats qui varient au moins du simple au double. Tantôt une languette noire de 3 mm de large suffit déjà à éclipser totalement une languette blanche de même largeur; tantôt une languette noire de 6 mm de large produit à peine le même résultat. Bien que nos essais soient dénués de précision, les différences sont très nettes et ne peuvent échapper à une observation rudimentaire mais répétée (2).

---

(1) Armand de Gramont, *Problèmes de la Vision*, Paris (1959), p. 15.

(2) A. Czwalina (*Archimedes*, Leipzig, Teubner, 1925, p. 38-39) suppose qu'Archimède place les deux cylindres égaux de façon que leurs axes soient dans le prolongement l'un de l'autre et coïncident tous deux avec l'axe oculaire. Le résultat serait, en fin de compte, le même, mais rien dans le texte ne paraît suggérer pareille interprétation. Au contraire, l'expression « des parties du cylindre blanc apparaissent de part et d'autre (ἐφ' ἑκάτερα) du cylindre proche de la pupille » (Heiberg 224, 26) semble indiquer que les cylindres sont dressés verticalement. Archimède aurait noté plus nettement la différence dans la façon de poser les cylindres pour la détermination des angles bruts et pour l'évaluation du cylindre correcteur. Il donne d'ailleurs comme résultat à retenir non la base des cylindres, qui, dans l'interprétation de Czwalina, représenterait la surface pupillaire, mais leur épaisseur (τό πάχος), c'est-à-dire la seule dimension linéaire qui importe lorsque les cylindres sont verticaux et que l'on considère le diamètre horizontal du disque solaire.

Archimède ne signale rien de tel. On dirait qu'il croit à une constante. C'est qu'alors il a négligé de répéter ses mesures ou de les traduire numériquement pour les comparer. Cela n'aurait rien d'étonnant puisqu'il s'agit d'un essai tout à fait occasionnel, destiné à établir, en passant et très approximativement, une des multiples données d'un problème d'une orientation toute différente. Par ailleurs, il n'est pas impossible qu'Archimède ait aperçu une variation : il lui suffisait de déterminer son cylindre correcteur aussitôt après la mesure des angles bruts, de façon à maintenir les conditions sensiblement égales.

Quoi qu'il en soit, Archimède a dû obtenir un cylindre correcteur dont le diamètre se situe entre 2 et 7 mm. Il n'y a qu'une partie anatomique de l'œil dont il ait pu dire qu'on la plaçait à l'extrémité de la règle et dont il ait pu estimer le diamètre entre 2 et 7 mm : la pupille. Bien entendu, pour Archimède, la pupille, c'est, en réalité, l'image agrandie qu'on en aperçoit au travers de la cornée (1). Le diamètre du cylindre correcteur est toujours tel qu'au jugé, il est approximativement égal au diamètre pupillaire (2). Si Archimède s'est rendu compte que le résultat était variable, cette constatation n'a pu que renforcer sa conviction, car le diamètre du cylindre correcteur varie dans le même sens que le diamètre pupillaire.

On comprend maintenant pourquoi nous avons rendu partout le grec ὄψις par le français « pupille ». Cela n'est absolument indispensable que là où il est question du cylindre correcteur ; mais on ne voit pas pourquoi on n'adopterait pas ce sens dans tout le passage, puisqu'il n'entraîne aucune difficulté dans les autres paragraphes (3).

---

(1) Sur les dimensions apparentes et réelles de la pupille, v. par ex. H. Bouasse, *o. c.* § 242. Ibid. § 260 : la pupille d'entrée de l'instrument oculaire est l'image de la pupille à travers la cornée tandis que la pupille de sortie est l'image de la pupille à travers le cristallin.

(2) Archimède néglige, avec raison, le fait que la partie visible du cylindre n'est pas rigoureusement sa moitié. Comme l'angle compris par les tangentes au cylindre est toujours très petit, l'arc visible qu'elles déterminent est pratiquement une demi-circonférence et sa corde se confond à très peu de chose près avec le diamètre du cylindre.

(3) Le sens de « pupille » pour le mot ὄψις est très nettement indiqué dans le traité « *Sur l'appellation des parties de l'homme* » de Rufus d'Éphèse, contemporain de Trajan : « Ce qu'on aperçoit au milieu de l'œil s'appelle ὄψις et κόρη. On appelle γλήνη l'image qui apparaît dans l'ὄψις et ἶρις ce qui s'étend de l'ὄψις jusqu'au blanc » (*Œuvres de Rufus d'Ephèse, Texte et traduction* de Ch. Daremberg et E. Ruelle, Paris, 1879, p. 36, l. 6 sqq.). F. Peyrard, *Œuvres d'Archimède*, Paris 1807, p. 351 traduit déjà ὄψις « la partie de l'œil qui voit » dans les passages où le sens de « œil » est inacceptable.

7. **La dioptre d'Archimède au point de vue pratique.** Le procédé d'Archimède est, comme nous l'avons montré, légitime en principe. Dans la pratique, il reste fort aléatoire et n'offre pas la précision nécessaire pour mesurer des angles aussi petits que le diamètre apparent du soleil. Les principales causes d'erreur nous paraissent être les suivantes :

1. Déterminer le moment précis où un objet en éclipse exactement un autre est, parmi les modes de pointé, l'un des plus délicats (1). Archimède s'est certainement rendu compte d'un important « battement » puisqu'il a pris le sage parti de se contenter d'un résultat approché par excès et par défaut.

2. Les angles sont déterminés et mesurés au moyen de procédés graphiques d'une précision toute relative. Il manque à Archimède la table des cordes qu'inventera Hipparque (2). On ne le voit préoccupé de mesurer ni le diamètre du cylindre correcteur, ni le diamètre du cylindre curseur, ni les distances de celui-ci à l'extrémité de la règle. De quelque façon qu'il matérialise les tangentes qui comprennent les angles et de quelque manière qu'il rapporte ceux-ci au quadrant, sa méthode ne peut manquer d'être assez rudimentaire.

3. Le diamètre de la pupille varie très rapidement et très sensiblement d'après l'intensité de l'éclairement de la rétine. Il se peut fort bien que la dimension OQ, lors du choix du cylindre correcteur, soit nettement différente de ce qu'elle était au moment de l'évaluation de l'angle brut. Il n'est même pas nécessaire pour cela que les moments et les lieux des deux opérations soient très distants : un simple changement d'orientation par rapport à la source lumineuse peut déjà provoquer une variation sensible.

Pour les astronomes modernes, le diamètre apparent du soleil varie de 31′31″ à 32′35″ suivant la distance de la terre au soleil. En supposant même qu'Archimède a opéré au moment où le diamètre apparent était minimum, on constate que son résultat par excès sans correction (32′56″) est plus exact que son résultat par défaut corrigé (27′). Il semblerait donc que la correction ait plutôt été nuisible. Cela signifierait que la troisième cause d'erreur a joué dans un sens défavorable. Archimède aurait opéré le choix de son cylindre correcteur dans des

---

(1) Dans la description de la dioptre chez Proclus, l'élément curseur devient une plaque percée de deux petits trous. Ce transformation représente probablement une tentative pour améliorer la précision de ce mode de pointé. Voyez F. Hultsch, *Winkelmessungen durch die Hipparchische Dioptra*, Abh. Gesch. Mathem. 9 (1899) p. 208.

(2) Cfr. Hultsch, *l. c.*, p. 191-209 : étude très fouillée sur l'appareil et la méthode d'Hipparque.

conditions d'éclairement moins bonnes qu'elles n'étaient au moment de la détermination de l'angle brut par défaut. Il aurait ainsi obtenu un cylindre correcteur de diamètre sensiblement trop grand et introduit, de ce fait, dans son résultat par défaut, une correction trop forte (1).

Ceci n'est toutefois pas certain. Le résultat par excès et le résultat par défaut correspondent à deux positions différentes du cylindre curseur. Il se peut donc que le défaut ait été, en fait, pris plus important que l'excès.

Archimède ne nous donne ni la longueur de sa dioptre, ni le diamètre du cylindre curseur, ni le diamètre du cylindre correcteur. Dans ces conditions, il ne nous est pas possible de reconstituer, avec une précision suffisante, les résultats concrets des diverses opérations auxquelles il a procédé. D'autant moins que nous ne pouvons estimer les erreurs accidentelles qui auraient pu s'y glisser. Tâchons néanmoins de concrétiser tant bien que mal le processus des opérations.

Reprenons la figure 1. Posons :

diamètre du cylindre correcteur = OQ = $2p$
diamètre du cylindre curseur = ABC = DEF = $2c$
angle brut par défaut = angle APC = 2α
angle corrigé par défaut = angle ASC = $2\alpha'$
angle brut par excès = angle DPF = 2β
la plus grande distance du cylindre curseur = BP = r
la plus petite distance du cylindre curseur = EP = r'
SP = d

On a :

(1) $\quad d = p : \operatorname{tg} \alpha'$

(2) $\quad p : d = c : (r + d)$ ou $c = \dfrac{p(r + d)}{d}$

En introduisant (1) dans (2) :

(3) $\quad c = r \operatorname{tg} \alpha' + p$

D'autre part :

(4) $\quad \operatorname{tg} \alpha = c : r$

En introduisant (3) dans (4) :

(5) $\quad \operatorname{tg} \alpha = \dfrac{r \operatorname{tg} \alpha' + p}{r}$ d'où :

(6) $\quad p = r(\operatorname{tg} \alpha - \operatorname{tg} \alpha')$

---

(1) Czwalina, *l. c.*, suppose qu'Archimède a effectué la détermination du cylindre correcteur « in der Studierstube ».

Cette équation nous donne le demi-diamètre du cylindre correcteur p en fonction de la distance du cylindre curseur à la pupille r, du demi-angle par défaut corrigé α' (13′30″) et du demi-angle brut par défaut α.

Pour prendre l'angle par excès 2β, Archimède rapproche le cylindre curseur de l'œil jusqu'à ce qu'il couvre totalement le disque solaire (de ABC en DEF). Il faut donc que $\alpha < \beta$ ou $< 16'28''$.

Si dans l'équation (6) nous posons $\alpha = 16'28''$, nous obtiendrons pour le demi-diamètre du cylindre correcteur p une valeur plus que maxima qu'il ne peut de toute façon atteindre. On trouve ainsi :

pour r = 1 mètre, $2p$ doit rester inférieur à	1,72 mm.
= 1,5 m	2,58 mm.
= 2 m	3,45 mm.
= 2,5 m	4,31 mm.
= 3 m	5,17 mm.
= 3,5 m	6,03 mm.

Il faut tenir compte du fait que $2p < 2$ mm correspond à une lumière très intense, tandis que $2p > 6$ mm correspond à une lumière très défectueuse. La dioptre d'Hipparque, qui semble un modèle perfectionné de celle d'Archimède, mesurait environ deux mètres de long. Les données les plus vraisemblables paraissent donc être : $r = 2$ mètres et $2p = 3$ mm.

L'équation (3) donne comme diamètre du cylindre curseur 18,7 mm. L'équation (4) fournit l'angle brut par défaut $2\alpha = 32'10''$. La correction introduite dans l'angle par défaut serait alors d'un peu plus de 5′. Il est possible aussi d'évaluer EB, c'est-à-dire de combien Archimède aurait rapproché le cylindre curseur pour obtenir son résultat par excès. Puisque

$$r' = c : \text{tg } \tfrac{1}{2} = 1952 \text{ mm},$$

le cylindre a été rapproché de 48 mm.

Toutefois, lorsqu'on calcule, pour les conditions admises, quel aurait été le résultat par excès s'il avait également subi la correction, on constate qu'on aurait obtenu un angle très peu supérieur à l'angle par défaut corrigé (27′), en l'occurrence 27′38″. En ramenant $2p$, le diamètre du cylindre correcteur, à 2 mm, on obtient un écart plus fort, mais l'angle par excès corrigé (29′12″) reste inférieur à l'angle par défaut brut (30′28″). C'est peut-être à la suite de constatations pratiques de ce genre qu'Archimède s'est décidé à corriger son résultat par défaut et à laisser intact son résultat par excès.

Tous ces chiffres ne sont donnés, bien entendu, qu'à titre exem-

platif. Le problème comporte trop d'inconnues pour qu'on puisse espérer serrer de près les opérations concrètes auxquelles s'est livré Archimède.

8. — **Interprétation de Delambre.** Nous avons déjà signalé l'importance du terme ὄψις dans le passage de l'*Arénaire* que nous analysons. Delambre, encore suivi récemment par A. Rey, lui donne le sens d'« appareil visuel » et admet qu'Archimède opère ses visées avec les deux yeux (1). Il suffit, dans notre traduction, de remplacer partout le mot « *pupille* » (en italiques) par le mot « *vue* » pour obtenir la description d'un procédé fort différent de celui que nous avons jusqu'ici supposé.

Reprenons la figure 1. PB est la règle de la dioptre dont une extrémité est placée à la racine du nez P, les yeux se trouvant en O et en Q. OQ n'est plus le diamètre pupillaire, mais l'*écart interpupillaire*. Lorsque le cylindre curseur ABC masque entièrement le soleil, l'angle à déterminer a son sommet non pas en P, mais au point de rencontre des droites joignant les points extrêmes du diamètre du cylindre curseur, A et C, aux extrémités de l'écart interpupillaire OQ.

De même, dans la figure 3, OQ devient l'écart interpupillaire. Lorsque le diamètre des deux cylindres égaux est égal ou supérieur à cet écart, le plus éloigné des cylindres est éclipsé par le plus rapproché.

Cette interprétation, théoriquement admissible, ne résiste pas à un examen attentif du texte et des faits :

1. Deux détails du texte s'accordent mal avec l'hypothèse de Delambre. D'abord ὄψις apparaît une fois au pluriel (2) : il faudrait donc que dans ce seul cas, il signifie « un œil », alors que partout ailleurs il signifierait « les deux yeux ». Ensuite, Archimède note que les deux cylindres destinés à l'évaluation de « la dimension à partir de laquelle la *vue* regarde » sont « minces » (3) (λεπτά) : si leur diamètre devait représenter l'écart interpupillaire, il serait de 6 à 7 centimètres !

2. Le fait d'opérer les visées avec les deux yeux entraîne des phénomènes de diplopie très apparents et très embarrassants : il suffit de mettre en pratique l'interprétation de Delambre pour s'en rendre immédiatement compte.

Ainsi, dans la détermination des angles bruts, aussi longtemps

---

(1) M. Delambre, *Histoire de l'Astronomie ancienne*, Paris 1817, tome I, p. 103-104 : « il entend sans doute l'intervalle entre les deux prunelles ». A. Rey, *L'Apogée de la science technique grecque*, Paris, 1946, p. 113 et 114.

(2) Ed. Heiberg, p. 224, l. 9.

(3) Ibid., p. 224, l. 18.

que le cylindre curseur ne couvre pas totalement le soleil, on aperçoit ou bien un double soleil ou bien un double cylindre, selon que l'on fixe le soleil ou le cylindre.

Dans l'évaluation de l'écart interpupillaire, on aperçoit, cette fois très nettement, l'éclipse d'une partie centrale plus ou moins importante du cylindre blanc. Mais il est impossible de fixer le cylindre rapproché : d'où celui-ci donne deux images monoculaires qui ne se superposent jamais exactement. Pour deux cylindres de diamètre donné, placés à une distance invariable l'un de l'autre, l'écart interpupillaire varie notablement avec le point de fixation adopté et, avec lui, l'importance de la disparition des images monoculaires du cylindre blanc. En changeant de point de fixation, on voit nettement l'image résultante du cylindre blanc et sa portion centrale éclipsée grandir ou se rapetisser.

Bref, les apparences sont telles qu'elles doivent inspirer une grande méfiance quant à la signification des résultats obtenus. Archimède aurait soit renoncé au procédé, soit cherché à expliquer les faits insolites qu'il constatait, de façon à établir le bien-fondé de la méthode.

3. L'hypothèse de Delambre devient tout à fait insoutenable lorsqu'on considère l'importance de la correction angulaire qu'elle entraîne. Avec la méthode attribuée à Archimède, nous obtenons pour notre vue un écart interpupillaire de 6 centimètres. Cherchons au moyen de l'équation (6), l'angle par défaut brut 2α dont Archimède a tiré l'angle par défaut corrigé $2\alpha' = 27'$. Posons $p = 30$ mm et $r = 2.000$ mm. On obtient $2\alpha =$ plus de deux degrés. Cela revient à admettre qu'après avoir rapproché le cylindre curseur, Archimède trouve néanmoins un angle brut par excès 2β $(= 32'56'')$ plus petit que l'angle brut par défaut 2α, ce qui ne peut avoir de sens.

Si, dans la même équation, nous posons que au maximum $2\alpha = 32'56''$, nous pouvons déterminer la longueur minima de r pour que la correction introduite dans l'angle brut par défaut reste admissible. On a :

$$r = \frac{30 \text{ mm}}{\text{tg } 16'28'' - \text{tg } 13'30''} = \text{plus de 34 mètres.}$$

Ce serait supposer à la dioptre d'Archimède une longueur démesurée.

9. — **Confrontation avec l'Optique d'Euclide.** Point n'est besoin d'insister sur l'intérêt que présente le passage en question de l'*Arénaire* pour l'histoire de l'astronomie et de ses méthodes. L'instrument d'Archimède apparaît comme l'ancêtre direct de la dioptre

d'Hipparque. Celui-ci, en plaçant à l'extrémité de la règle où se trouve l'œil un écran percé d'une très petite ouverture, ramène pratiquement à un point « la grandeur à partir de laquelle la pupille voit » et élimine ainsi un procédé de correction trop délicat. D'autre part, grâce à sa table des cordes, il remplace par des calculs trigonométriques simples des procédés graphiques compliqués et aléatoires (1).

Nous voudrions montrer que ces quelques pages d'Archimède nous fournissent des renseignements inédits sur l'histoire de l'optique géométrique grecque.

L'*Optique* d'Euclide (2) est le seul traité de ce genre antérieur à Archimède. On peut le supposer grosso modo d'une centaine d'années plus vieux que l'*Arénaire*. Le chapitre de l'optique dont il traite, la vision directe et la perspective, a enregistré, après Euclide, si peu de progrès substantiels qu'au IVe siècle après Jésus-Christ, Théon d'Alexandrie a pu se contenter de le rééditer, sans y pratiquement rien changer. Si Archimède s'inspire d'une conception traditionnelle de la vision, il y a donc forte présomption que ce soit de celle d'Euclide.

Interprétons l'expérience d'Archimède à la manière d'Euclide. Soient PB la règle de la dioptre (figure 5) et DEF le diamètre horizontal du disque solaire. L'œil émet des rayons visuels rectilignes

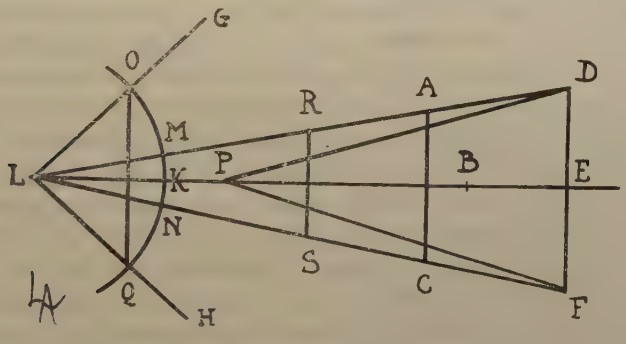


Fig. 5.

lesquels vont percevoir les objets qui les arrêtent. L'ensemble de ces rayons affecte la forme d'un cône GLH, dont le sommet est un point L situé à l'intérieur de l'œil (3). Il est vraisemblable qu'Euclide con-

(1) Sur la dioptre d'Hipparque, voir l'article déjà cité de Hultsch.

(2) *Euclidis Opera*, vol. VI *Optica, Opticorum Recensio Theonis, Catoptrica* edidit J. L. Heiberg, Leipzig, Teubner, 1895.

(3) Eucl. Optica, postulats 1 et 2.

çoit le cône visuel comme limité par la pupille dont le diamètre est OQ.

Pour que le cylindre curseur AC éclipse totalement le soleil DEF, il suffit qu'il intercepte tous les rayons visuels issus de L et susceptibles d'atteindre DEF (1). Cette condition est réalisée quand le cylindre AC sous-tend le même angle visuel DLF que le soleil (2).

Pour Euclide, l'angle rapporté à l'extrémité de la règle P, comme APC, n'est pas l'angle à évaluer, car le sommet de l'angle visuel est toujours en L. Il faudrait donc intercaler un petit cylindre MN qui représente la portion de la pupille intéressée par l'angle visuel ALC et dont le diamètre varie avec l'angle considéré. MN n'équivaudrait au diamètre pupillaire OQ que dans le cas où l'objet occuperait l'entièreté du champ visuel.

Si Archimède n'avait pas écrit le paragraphe 14, on pourrait à la rigueur interpréter le passage de l'*Arénaire* dans le sens euclidien. Il suffirait de comprendre que « la grandeur à partir de laquelle la pupille voit » est MN, c'est-à-dire la portion de la pupille qui laisse passer le faisceau utile de rayons visuels. Evaluer cette grandeur consisterait à trouver le cylindre de diamètre MN tel que le cylindre curseur serait, à son tour, éclipsé. Il ne serait pas indispensable de placer le cylindre correcteur contre l'œil. Il suffirait de l'intercaler entre l'œil et le cylindre curseur, en RS par exemple, en le choisissant de telle grosseur qu'il éclipse tout juste le cylindre curseur (3).

Mais il y a le paragraphe 14. Non seulement le procédé qui y est décrit n'a rien de commun avec celui qu'impose la théorie euclidienne, mais les faits sur lesquels il se base détruisent les postulats les plus fondamentaux de l'optique géométrique traditionnelle.

Archimède utilise deux cylindres de même diamètre inégalement éloignés de l'œil. Pour Euclide, une seule chose peut se produire : le cylindre le plus proche, sous-tendant un angle visuel plus grand, éclipse totalement le plus éloigné. Archimède constate, au contraire, que le cylindre le plus éloigné peut être vu en entier ou en partie aussi longtemps que le diamètre des cylindres employés reste inférieur au diamètre pupillaire. Du coup, c'est la notion même de rayon visuel qui s'avère fausse. Le sommet du cône visuel n'existe plus; les positions relatives des rayons visuels dans ce cône perdent toute capacité de localisation des sensations en direction; les angles visuels ne sont plus significatifs de la grandeur apparente.

---

(1) Ibid. postulat 3.
(2) Ibid. postulat 4.
(3) C'est le principe même des opérations d'arpentage justifiées dans les propositions 18 et 21 de l'*Optique* d'Euclide.

10. — **Signification du passage pour l'histoire de l'optique.** Les faits dûment constatés par Archimède étaient de nature à remettre en question les hypothèses fondamentales de l'optique géométrique. Il n'apparaît pas cependant que les opticiens postérieurs en aient tenu compte. L'*Optique* de Ptolémée, la *Catoptrique* de Héron, la *Catoptrique* pseudo-euclidienne et les *Hypothèses Optiques* de Damien, c'est-à-dire tous les traités d'optique anciens que nous possédons, reposent sur les postulats euclidiens.

Bien plus, nous avons de bonnes raisons d'admettre qu'Archimède lui-même ne procédait pas autrement dans sa *Catoptrique*. Nous n'avons plus que quelques fragments de cet ouvrage. Parmi ceux-ci, il en est un sur la réfraction, conservé par Théon d'Alexandrie, qui ne laisse aucun doute : le raisonnement part de l'hypothèse de rayons visuels (ἀκτῖνες) issus d'un même point-origine, et repose sur la considération des angles visuels comme représentatifs de la grandeur apparente (1).

Nous n'avons aucune raison sérieuse de suspecter l'authenticité de *Arénaire* I 14. Nous pourrions évidemment supposer qu'Archimède a d'abord écrit sa *Catoptrique* selon les formes traditionnelles et n'a découvert qu'ensuite le phénomène dont il tient compte dans l'*Arénaire*. Mais cette hypothèse n'est pas indispensable si l'on examine de plus près la façon dont le problème se posait à lui.

Les résultats obtenus par l'optique et la catoptrique traditionnelles, loin d'être faux, rejoignent manifestement les faits d'observation courante. Leurs postulats ne sont pas erronés, mais constituent, au point de vue représentation géométrique des apparences, d'excellentes approximations. Il est généralement vrai que si un objet opaque intercepte la droite qui joint l'œil (réduit à un point) au point-objet, celui-ci est éclipsé. Il est pratiquement exact que la grandeur apparente d'un objet se ramène à l'angle visuel que cet objet intercepte. Le concept de rayon visuel ne se trouve en défaut que pour le cas très particulier et inhabituel où l'on place presque contre l'œil un objet de dimensions inférieures à celles de la pupille. Dès que l'objet est plus grand, il joue correctement son rôle d'écran. De même le fait réel que l'œil peut être assimilé à une lentille de quelques millimètres de diamètre n'influe sensiblement que sur la mesure d'angles très petits pour lesquels une erreur de quelques minutes est préjudiciable. L'œil peut être sans inconvénient réduit à un point dès qu'il

---

(1) Nous nous appuyons sur les conclusions de M. A. Rome, *Notes sur les passages des Catoptriques d'Archimède conservés par Théon d'Alexandrie*, Annales de la Société scientifique de Bruxelles, tome LII, série A, 1re partie, p. 30-41, en particulier sur le paragraphe 2.

s'agit de quantités angulaires courantes, comme celles que l'arpenteur était appelé à évaluer.

Il est arrivé, en somme, à Archimède la même aventure qu'à celui qui, le premier, s'est efforcé d'isoler un rayon lumineux en rendant aussi minuscule que possible le trou de l'écran qui laissait passer le pinceau de lumière. Celui-là a constaté que la lumière ne se propage pas rigoureusement en lignes droites. N'empêche que la théorie des ombres, des miroirs et des lentilles, basée sur le concept de rayon lumineux, permettait de traduire et de prévoir les phénomènes de façon satisfaisante. Bien que la diffraction ait fait naître une théorie appropriée de la lumière, on n'en continue pas moins à pratiquer l'optique géométrique, car le concept de rayon lumineux reste une bonne approximation, pour autant que l'on ne considère les faits qu'à une certaine échelle.

De son côté, Archimède se heurte à une observation qui prouve que le concept de rayon visuel est insuffisant, cela parce qu'il est amené à observer dans des conditions particulières de précision. Par ailleurs, l'optique traditionnelle, basée sur ce concept inexact, aboutit à une théorie satisfaisante de la perspective, de la réflexion et de la réfraction.

Archimède est trop intelligent pour condamner purement et simplement ceci en vertu de cela. En outre, il ne lui est guère possible de forger une théorie géométrique de la vision qui rende compte des faits nouveaux. Ses connaissances anatomiques et physiques sont insuffisantes pour expliquer une propriété qui dérive immédiatement du fonctionnement dioptrique de l'œil. Il adopte la seule attitude raisonnable : considérer les postulats de l'optique comme des approximations suffisantes pour autant que l'on se borne à étudier les phénomènes courants de perspective, de réflexion et de réfraction. C'est d'autant plus légitime que le degré d'approximation est bien déterminé : ces postulats sont exacts dans la mesure où l'on peut, sans inconvénient, assimiler le diamètre pupillaire (quelques millimètres) à un point.

Ainsi s'expliquerait comment Archimède a pu, sans contradiction aucune, écrire une *Catoptrique* parfaitement orthodoxe et les quelques pages de l'*Arénaire* que nous avons analysées. Ici encore, comme dans tous les domaines où s'est exercée son activité, Archimède se révèle savant original et esprit indépendant. Et en même temps, nous pouvons constater, une nouvelle fois, qu'il ne semble pas avoir été suivi.

L'attitude qu'il adopte implique en effet qu'il n'attribue à la théorie des rayons visuels qu'une valeur purement représentative. A vrai dire, Géminus expose un point de vue très voisin : toute théorie

physique de la vision convient à l'opticien pourvu qu'elle se traduise par une expansion rectiligne, quel que soit d'ailleurs le sens du mouvement supposé (1). Mais, c'est là, semble-t-il, une position de théoricien et de philosophe, car tous les opticiens dont un traité nous est parvenu attribuent aux rayons visuels une existence physique. Ceux-ci conçoivent généralement le flux visuel comme de même nature que la lumière (2) et cherchent à ramener la réflexion et la réfraction à des lois mécaniques (3).

Les faits en fonction desquels Archimède se voit contraint d'introduire une correction dans les données angulaires fournies par sa dioptre, paraissent donc avoir été sinon ignorés, du moins complètement négligés par les opticiens postérieurs. C'est bien dommage, car ils constituent une de ces constatations aberrantes qui obligent à reconsidérer plus attentivement les phénomènes et à remettre en question les théories qui prétendent les traduire adéquatement, et se trouvent, en fin de compte, à l'origine de tous les progrès scientifiques.

---

(1) *Heronis Definitiones*, chap. 135, § 10-13 (*Heronis Alexandrini Operas* vol. IV ed. Heiberg, Leipzig 1914) à comparer avec l'extrait de Géminu, (*Damianos' Schrift über Optik*, herausgeg. von R. Schoene, Berlin 1897, p. 22) et Proclus *in Eucl.* I (ed. Friedlein, Leipzig. 1873, p.40). Cfr. T. L. Heath, *A History of Greek Mathematics*, Oxford 1921, vol. I, p. 17-18.

(2) Dans l'introduction à la *Recension de l'Optique d'Euclide* de Théon (éd. cit. Heiberg, p. 146, l. 18-21), on déduit de l'expansion rectiligne de la lumière la même propriété pour les rayons visuels. Damien (éd. cit. de Schoene, chap. 2 et chap. 13) s'efforce d'établir la nature lumineuse du flux visuel. Ptolémée considère la lumière et le flux visuel comme deux espèces d'un même genre (*L'Ottica di Claudio Tolomeo... pubblicata da* Gilberto Govi, Torino 1885, p. 7, l. 8 à 13 et p. 15, l. 26). Alexandre d'Aphrodisie, examinant les diverses hypothèses que l'on peut formuler sur la nature des rayons visuels, semble considérer celle d'une nature lumineuse comme communément adoptée (*De Anima*, ed. Bruns, Berlin 1887-92, p. 128, l. 15 : « ὡς ὄιονται »).

(3) Héron, dans sa *Catoptrique* (éd. cit., vol. II, édité par Schmidt en 1900, chap. II à IV) applique au rayon visuel la loi du « chemin minimum ». De celui-ci s'inspirent Olympiodore (*In Meteor*, III 2, éd. Stüve, p. 212) et Damien (éd. cit. chap. 14, Schoene p. 20, l. 12). On trouve des considérations analogues dans l'*Optique* de Ptolémée (éd. cit. p. 66, l. 24 à p. 67, l. 18).

Deuxième Section

Physique et Chimie

Sur l'éclairement produit par un système optique centré et entaché d'aberration sphérique dans le voisinage d'un point image

PAR

M. A. BIOT

1. — Nous considérerons seulement ce qui se passe sur un plan perpendiculaire à l'axe optique, dans le voisinage de ce dernier et de l'image de Gauss, en supposant que l'aberration sphérique du système est relativement considérable, trop grande pour que l'on puisse appliquer facilement les théories de l'optique physique (cas de la plupart des objectifs photographiques, à projection, etc.). On sait que l'on admet généralement alors que l'on peut étudier le problème en se basant sur de simples considérations photométriques. C'est ce que nous ferons ici, en supposant encore d'une part que l'objet dont le système considéré est supposé donner une image, est une portion ds de plan perpendiculaire à l'axe optique uniformément éclairée, d'autre part que chaque point de cet objet éclaire uniformément la pupille d'entrée (circulaire) du système.

Soit H_0 le rayon de cette pupille. Partageons cette dernière en n anneaux circulaires, concentriques et d'égale surface. Le premier anneau se réduit à un cercle de rayon r tel que

$$\pi H_o^2 = n\pi r_1^2$$

ou

$$r_1 = \frac{H_o}{\sqrt{n}}$$

Le second anneau sera défini par r_2 tel que

$$r_2^2 - r_1^2 = r_1^2$$

ou

$$r_2 = r_1 \sqrt{2}$$

On aura de même :

$$r_2 = r_1 \sqrt{3}$$

$$r_i = r_1 \sqrt{i}$$

$$r_n = r_1 \sqrt{n} = H_o$$

En vertu de nos hypothèses, les différents anneaux sont traversés par des quantités de lumière égales.

2. — Observons maintenant ce qui se passe dans un plan méridien du système. Nous supposerons que les éléments de construction de celui-ci sont connus et que nous avons calculé trigonométriquement la marche à travers le système d'un nombre suffisant de rayons lumineux émanés du point de l'axe défini par l'élément *ds* pour pouvoir déterminer par interpolation graphique ou autre la valeur de l'aberration longitudinale qui correspond à *ds* et aux différents cercles de rayon *r* considérés au n° 1 ci-dessus.

Appelons Δx_i l'aberration qui correspond au rayon r_i. Nous avons représenté dans la figure 1 une telle section méridienne avec les deux

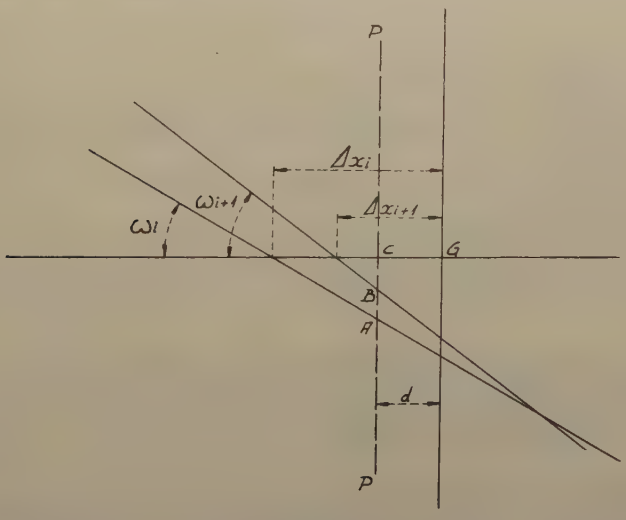


FIG. 1

rayons lumineux qui s'appuyent sur les cercles r_i et r_{i+1} respectivement et d'un côté de l'axe optique. G est l'image de Gauss du point objet de l'axe défini par *ds* et PP un plan perpendiculaire à l'axe optique sur lequel nous nous proposons de calculer la répartition de l'éclairement. Avec les notations de la figure, on a :

$$CA = (\Delta x_i \quad - d) \text{ tg } \omega_i$$

$$CB = (\Delta x_{i+i} - d) \text{ tg } \omega_{i+1}$$

D'après ce qui précède on est supposé disposer de tous les éléments nécessaires au calcul des valeurs de CA et CB. Il est commode de les déterminer graphiquement sur un dessin à très grande échelle : 100/1, 200/1, ... (voir aussi n° 8), établi en complétant convenablement la figure 1.

3. — Dans le plan PP, l'anneau de largeur CA — CB reçoit le flux lumineux qui passe entre les cercles r_i et r_{i+1}. La surface de cet anneau est $\pi(\overline{CA}^2 - \overline{CB}^2)$. Si le nombre n a été pris suffisamment grand, on peut considérer que l'éclairement sur l'anneau CA — CB est uniforme. Puisque des flux égaux de lumière passent à travers les différents anneaux, l'éclairement de chacun de ceux-ci est proportionnel à la valeur $\overline{CA}^2 - \overline{CB}^2$ qui lui correspond.

En un point quelconque du plan PP situé dans le plan méridien représenté dans la figure 1, l'éclairement total est égal à la somme des éclairements indépendants qui y sont produits, les flux correspondants pouvant venir au point considéré soit d'une région d'un anneau $r_i r_{i+1}$ située au-dessus de l'axe optique, soit d'une région située en dessous. Le graphique que l'on a tracé (n° 2) pour déterminer les valeurs CA ... indique immédiatement les éclairements dont il faut tenir compte. Et la valeur de l'éclairement total au point considéré peut être prise égale à la somme des valeurs dont il faut tenir compte.

On représentera commodément cet éclairement total sur le graphique n° 2 en menant à la droite PP, au point en question, une perpendiculaire à laquelle on donnera une longueur égale à la valeur trouvée.

La représentation de la répartition des éclairements dans le plan PP s'obtiendra en joignant par une courbe continue les points représentatifs du paragraphe précédent.

4. *Exemples.* — Représentant par r'_i les valeurs successives des CA nous avons trouvé, pour un objectif à projection déterminé

($d = 0$, $n = 10$), le graphique de base étant établi à l'échelle 200/1, les valeurs suivantes, en unités arbitraires :

			Inverses
$r'_1 = 1.1$	$r'^2_1 = 1.21$	$r'^2_1 - r'^2_0 = 1.21$	82.6
$r'_2 = 2.9$	$r'^2_2 = 8.41$	$r'^2_2 - r'^2_1 = 7.21$	13.9
$r'_3 = 4.7$	$r'^2_3 = 22.09$	$r'^2_3 - r'^2_2 = 14.68$	6.81
$r'_4 = 6.4$	$r'^2_4 = 40.96$	$r'^2_4 - r'^2_3 = 18.87$	5.30
$r'_5 = 7.4$	$r'^2_5 = 54.76$	$r'^2_5 - r'^2_4 = 13.80$	7.25
$r'_6 = 8.2$	$r'^2_6 = 67.24$	$r'^2_6 - r'^2_5 = 12.48$	8.01
$r'_7 = 5.8$	$r'^2_7 = 33.64$	$r'^2_7 - r'^2_6 = 33.60$	2.98
$r'_8 = 0$	$r'^2_8 = 0$	$r'^2_8 - r'^2_7 = 33.64$	2.97
$r'_9 = -8.3$	$r'^2_9 = 68.89$	$r'^2_9 - r'^2_8 = 68.89$	1.45
$r'_{10} = -19$	$r'^2_{10} = 361$	$r'^2_{10} = r'^2_9 = 292.1$	0.34

Ces valeurs, utilisées comme il est dit au n° 3 ci-dessus, conduisent à la courbe de répartition des éclairements de la figure 2.

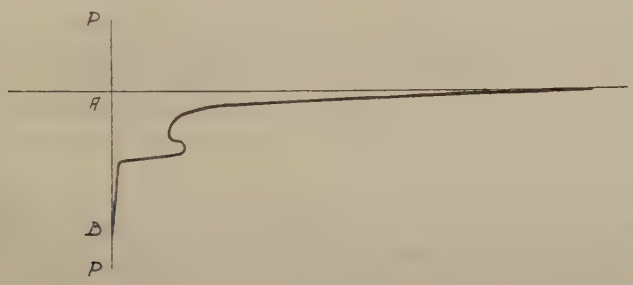


FIG. 2

Les régions latérales de l'« image », portant sur plus de la moitié de la longueur totale, sont très peu éclairées

5 — La méthode graphique que nous venons de décrire donne rapidement la répartition de l'éclairement dans un plan PP quelconque quelle que soit la loi qui relie r_i et Δx_i. Elle permet d'étudier dans ce cas général, les problèmes suivants — le premier pour autant qu'il soit soluble (1)

a) Quel est le plan de meilleure image ?

b) Comment doit se réaliser la correction de l'aberration sphérique ?

a) On sait que la réponse à cette question est délicate. Il convient en principe d'étudier chaque cas séparément. L'expérience montre

(1) S. HUBER. Uber die Wirkung unvollkommener Strahlenvereinigung auf das photographische Bild. — *Zeits. Inst.* 63, 1943, 333-341 ; 369-383. Ce travail renferme la bibliographie du sujet traité ici.

cependant que tant que 80 à 90 % de la lumière venant d'un point objet sont condensés dans une tache centrale de petites dimensions, l'œil tolère facilement la répartition des 20 ou 10 % restants en un anneau diffus autour de cette tache Il est certain toutefois que dans ce cas la lumière qui forme l'anneau est en général pratiquement perdue. Sa présence n'a qu'une utilité commerciale : elle ne sert qu'à faire croire à l'existence d'une ouverture relative supérieure à l'ouverture relative réelle.

b) Supposons un objectif « corrigé au bord » c'est-à-dire tel que la courbe $\Delta x = f(r)$ recoupe l'axe des ordonnées pour $r = H_0$ et en ce point seulement. Si l'on construit dans ce cas le graphique du n° 2, on s'aperçoit que quelle que soit la position choisie pour le plan PP il existe toujours un anneau diffus, produit par les rayons marginaux. Si l'on convient de dire que la « meilleure correction » est obtenue en l'absence de cet anneau, on détermine facilement sur le graphique la position du « dernier » rayon qui concourt à la formation de la tache centrale.

En fait, dans le cas d'une courbe d'aberration qui ne présente qu'un minimum (ou maximum), ce rayon correspond à un point de la branche retournante de la courbe compris entre le minimum (ou le maximum) et le point d'abscisse nulle, plus près du minimum que du point d'abscisse nulle (1).

Si la forme de la courbe d'aberration n'est pas imposée, on voit tout aussi facilement que les conditions de correction les plus favorables sont réalisées quand la courbe d'aberration finit par se redresser en un point convenable de manière à devenir sensiblement parallèle à l'axe des ordonnées.

6. *Cas du bord d'un écran opaque, perpendiculaire à l'axe optique.* — L'étude de ce cas est intéressante parce que les conclusions qu'on en tire s'appliquent à celui des réseaux comportant des régions alternativement claires et sombres qui sont utilisés en pratique dans les recherches sur le pouvoir séparateur (mires de Foucault, etc.).

Nous supposerons le bord de l'écran dans un plan méridien et nous examinerons ce qui se passe dans un autre plan méridien perpendiculaire au premier. La solution du problème se réduit à une intégration que l'on peut effectuer sur un graphique en utilisant la courbe de répartition de l'éclairement que nous avons définie au n° 3.

Il nous suffira de montrer sur un exemple comment on peut opérer. Nous reprendrons pour cela les résultats du n° 4. Divisons l'intervalle

---

(1) G. Toraldo di Francia. Sulla correzione dell' aberrazione sferica negli obbiettivi fotografici. *Atti della Fondazione « Giorgio Ronchi »*, I, 1946, 42-47.

AB (fig. 2) en 20 parties égales. Les abscisses des points correspondants de la courbe de répartition sont les suivantes, en unités arbitraires :

Point	*Eclair.*	*Point*	*Eclair.*	*Point*	*Eclair.*	*Point*	*Eclair.*
0 (axe)	87	5	11.0	10	1.4	15	0.7
1	50	6	10.0	11	1.3	16	0.6
2	20	7	12.0	12	1.1	17	0.4
3	14.5	8	13.0	13	1.0	18	0.3
4	11.5	9	12.0	14	0.8	19	0.1
						20	0.0

L'éclairement dans le plan image peut être considéré comme produit par la superposition d'une infinité de répartitions analogues à la précédente convenablement disposées et décalées l'une par rapport à l'autre, parallèlement à l'axe optique, d'une distance infiniment petite. Comme une précision élevée n'aurait aucun sens, on peut se contenter en général d'étudier ce que l'on obtient en superposant un nombre fini n de répartitions (nous prendrons ici $n = 20$) chacune d'elles étant décalée par rapport à la précédente de $\frac{AB}{n}$ (soit, ici, $\frac{AB}{20}$).

La répartition définitive des éclairements peut se représenter également par une courbe. Adoptons un mode de représentation de cette courbe analogue à celui qui a été adopté au n° 4. Nous devons porter les éclairements (en valeurs relatives) parallèlement à l'axe optique et à partir de la droite normale à cette axe qui représente le plan image. Supposons que l'image de Gauss de la région opaque de l'écran se trouve en-dessous de l'axe optique. On trouve dans ces conditions les valeurs suivantes pour les abscisses de la courbe de répartition, les ordonnées étant exprimées en 1 /20 de AB.

Ordonnées	*Eclair.*	*Ord.*	*Eclair.*	*Ord.*	*Eclair.*	*Ord.*	*Eclair.*
— 20	0	— 9	19.7	+ 1	298.7	11	405.4
— 19	0.1	— 8	32.7	2	318.7	12	406.5
— 18	0.4	— 7	44.7	3	333.2	13	407.5
— 17	0.8	— 6	54.7	4	344.7	14	408.3
— 16	1.4	— 5	65.7	5	355.7	15	409.0
— 15	2.1	— 4	77.2	6	365.7	16	409.6
— 14	2.9	— 3	91.7	7	377.7	17	410.0
— 13	3.9	— 2	111.7	8	390.7	18	410.3
— 12	5.0	— 1	161.7	9	402.7	19	410.4
— 11	6.3	0	248.7	10	404.1	20	410.4
— 10	7.7						

L'éclairement est uniforme à partir du point d'ordonnée + 20. La courbe est symétrique par rapport au point (248.7 , 0).

7. *Cas où l'écran n'est pas complètement opaque.* — Il se traite comme le précédent. Il suffit que l'on tienne compte d'un facteur de transmission τ.

8. — Quand les angles ω sont petits il peut y avoir avantage à étirer le graphique du n° 3 perpendiculairement à l'axe optique, l'échelle du dessin, suivant l'axe optique, étant quelconque. On voit facilement qu'il suffit pour cela de tracer les rayons lumineux non pas avec une inclinaison égale à tg ω, mais à $m$tg ω. Les ordonnées de la représentation sont alors uniformément multipliées par m. Si n est l'échelle suivant l'axe optique, le grandissement total vaudra mn.

Spectres infra-rouges des halogénures de méthyle

II. Vibrations fondamentales des halogénures partiellement deutérés (Radical CH_2D CHD_2)

PAR

CH. COURTOY

Une note publiée l'an passé dans les *Annales* [1] a déjà fourni les courbes d'absorption des bromures et des iodures de méthyle. Parmi ceux-ci se trouvait chaque fois le mélange des deux halogénures partiellement deutérés (radical CH_2D CHD_2) Ces courbes étaient accompagnées de tableaux indiquant la position des bandes d'absorption (en cm^{-1}), et d'un premier essai d'attribution pour les modes fondamentaux.

Depuis lors, nous avons eu l'occasion d'étudier les chlorures correspondants et ces nouveaux résultats nous ont permis de préciser l'interprétation des deux autres spectres. Nous jugeons donc intéressant, en publiant ces derniers résultats, de reprendre l'interprétation pour les trois halogénures.

Dans des articles [2] [3] déjà signalés dans la note précédente, de Hemptinne et Doehaerd ont publié les spectres Raman de ces molécules avec une interprétation basée sur une étude théorique des fonctions potentielles. Nous allons voir que cette attribution explique parfaitement toute la partie de nos spectres qui y correspond.

Les caractéristiques expérimentales ont été indiquées dans la note précédente [1]. Ces chlorures, tout comme les autres halogénures ont été préparés par M. Beersmans, sous la direction de Mr le professeur Jungers et nous les remercions de nouveau. Ces produits contiennent une légère quantité d'impuretés (probablement de l'éther méthylique partiellement deutéré) mais nous avons de sérieuses raisons de croire qu'il n'y a qu'une bande perturbatrice importante, vers 1150 m^{-1}.

Résultats expérimentaux des chlorures.

La fig. 1 montre les courbes de transmission avec les deux primes

---

[1] Ch. Courtoy, *Ann. Soc. Sc. Brux.*, 60, 122, 1946.
[2] Th. Doehaerd, *Bull. Ac. Roy. Belg.*, 30, 430, 1944.
[3] M. de Hemptinne et Th. Doehaerd, *id.*, 30, 497, 1944.

de NaCl et de quartz, et le tableau I indique la position des maxima

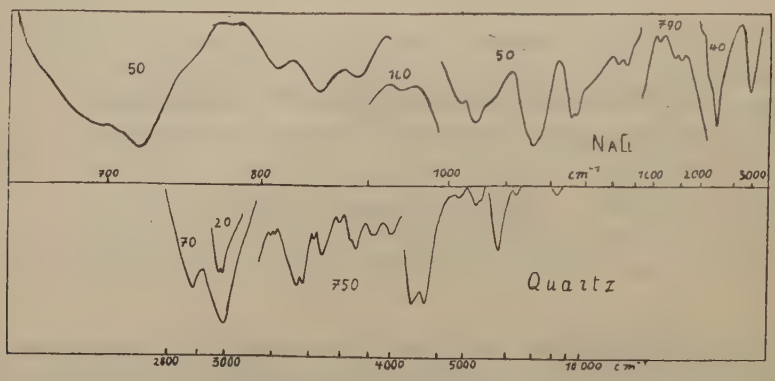


FIG. 1. — Spectre d'absorption du mélange CH_2DCl et CHD_2Cl (Prismes de NaCl et quartz)

d'absorption (cm^{-1}). Les deux chlorures sont, comme nous l'avons dit, mélangés.

TABLEAU I. — BANDES D'ABSORPTION DE CH_2DCl ET CHD_2Cl

Prisme de quartz			Prisme de NaCl			
2882	3480	4425	670	810	1147	1650
2980	3605	5000	684	849	1157	1745
2998	3685	5250	700	886	1170	1815
3195	3725	5400	705	899	1253	2058
3215	3830	5880	717	936	1277	2188
3340	3870	6490	747	1017	1324	2967
3370	4025	8550	775	1044	1422	
3435	4250			1066	1456	

INTERPRÉTATION DES SPECTRES.

Le remplacement d'un ou de deux atomes d'hydrogène du groupe méthyle par du deutérium romp la symétrie des halogénures de méthyle ordinaires. L'axe de symétrie ternaire avec ses trois plans de symétrie disparaît pour ne laisser subsister qu'un seul plan de symétrie. Il n'y a donc plus de place pour des modes de vibration dégénérés. Chacun de ceux-ci se dédouble en un mode symétrique et un mode antisymétrique. Ces molécules possèdent donc 6 modes symétriques et 3 antisymétriques. (ω_3, ω_6 et ω_9) (3)

Vingt fréquences manquent dans les tableaux des modes fondamentaux obtenus par effet Raman pour les molécules partiellement deu-

térées. Le spectre infra-rouge pourra compléter quelques-unes de ces lacunes.

L'interprétation y est rendue un peu plus difficile et parfois même incertaine à cause du grand nombre de bandes. Il y a 9 fréquences fondamentales pour chacune de ces molécules, ce qui fait 18 pour le mélange des deux produits. De plus les dérivés mixtes contiennent chaque fois une part des produits correspondants avec radical CH_3 et CD_3.

Cette présence parasite ne semble cependant se manifester dans nos spectres que, chaque fois, par les deux bandes intenses de déformation symétrique C-H ou C-D (ω_7).

Il faut donc éliminer les bandes groupées dans le tableau II.

TABLEAU II. — Bandes d'absorption du mode ω_7 attribuables aux autres halogénures de méthyle

	CH_3		CD_3	
Chlorures	1324		1044	1017
Bromures	1316	1295	1004	979
Iodures	1263	1245	957	938

Nous allons maintenant examiner avec quelques détails les spectres des chlorures, des bromures et des iodures. La figure 2 reprenant les

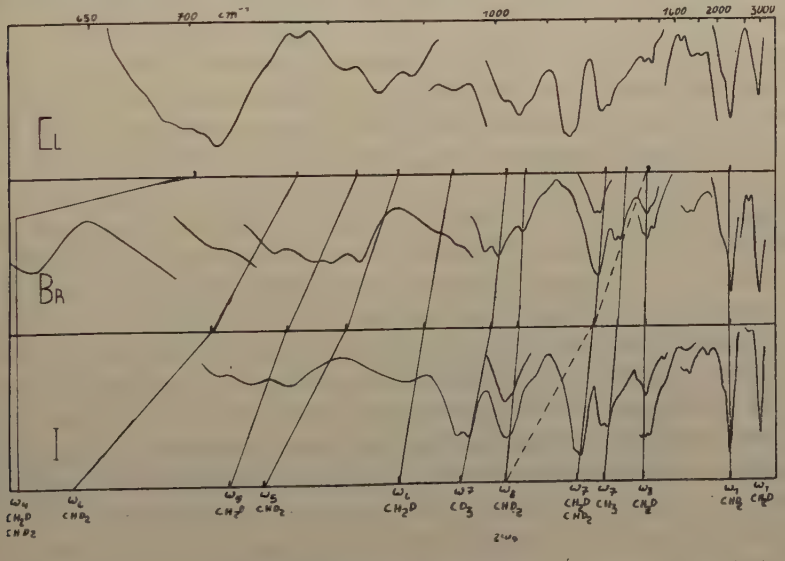


Fig. 2. — Absorption des chlorures, bromures et iodures de méthyle partiellement substitués

courbes d'absorption des bromures et des iodures aidera à suivre cet exposé en montrant les bandes dont il est question.

Chlorures de méthyle.

Nous progresserons en partant des plus basses fréquences.

La bande de 670 à 750 cm^{-1} sera probablement la superposition des deux bandes parallèles ω_4; plus peut-être encore autre chose.

Les bandes à 775 et 936 attribuées au mode ω_6 antisymétrique se présente en fait de manière analogue.

L'allure assez curieuse de l'absorption à 810, 849 et 886 se comprend assez bien par la superposition partielle des deux bandes parallèles ω_5 de telle manière que la branche R attribuable à CH_2DCl coïncide mais un peu décalée avec la branche P de CHD_2Cl ce qui expliquerait l'absorption plus intense à 849. On peut alors trouver la position centrale des deux bandes en supposant un écart de 28 cm^{-1} entre les fréquences des branches extrêmes des bandes parallèles, les deux bandes seraient à 824 et 872.

Le mode ω_8 est un mode symétrique. Il est calculé pour CH_2DCl à 1438 cm^{-1} et à 1029 pour CHD_2Cl. Pour CH_2DCl, nous avons les deux branches de la bande parallèle à 1422 et 1456 ce qui amène à une position centrale à 1439. L'écart entre les deux branches est un peu trop grand mais la précision des mesures dans cette région du spectre devient déjà moins bonne et une erreur est possible. Pour l'autre composé il y a superposition partielle des deux branches de la bande ω_7 de CD_3Cl à 1016 et 1044. Ici, les absorptions sont 1017, 1044 et élargissement vers les hautes fréquences avec inflexion à 1066, ce qui donne une position centrale approximative de 1055.

Une des bandes se manifestant avec le plus d'intensité dans tous nos spectres est celle correspondant au mode symétrique ω_7. Ce dernier est calculé à peu près à la même fréquence pour nos deux composés mixtes, et les bandes de ces deux molécules sont confondues sur nos spectres. Les branches P et R se trouvent à 1253 et 1277 cm^{-1} ce qui conduit à une position centrale de 1265.

Le mode antisymétrique ω_9 se trouve très voisin de ω_7, et n'a donc pas la possibilité de se marquer. La structure fine pourrait montrer la superposition de bandes perpendiculaires aux bandes parallèles.

Dans la région des 2000 cm^{-1} le prisme de NaCl est vraiment peu dispersif et le pouvoir séparateur y est très faible. Nos observations y seront donc défectueuses. Nous devrions observer pour CH_2DCl le mode symétrique ω_2 calculé à 2206, et pour CHD_2Cl le mode symétrique ω_1 à 2140 et le mode antisymétrique ω_3 à 2272. En fait nous

observons une bande importante à 2188 attribuable probablement à ω_1 de CHD_2Cl et qui cache les deux autres bandes.

Il reste comme vibrations fondamentales, pour la région du spectre qu'on peut atteindre avec le prisme de quartz, les modes symétriques ω_1 de CH_2DCl calculé à 2960 et l'antisymétrique ω_3 de CHD_2Cl calculé à 3006. Nous trouvons les deux branches P et R de la bande parallèle respectivement à 2980 et 2998, ce qui donne une position intermédiaire de 2989. Le mode ω_3 n'apparaît pas plus qu'en Raman, car l'absorption de ω_1 est trop intense.

Nous rassemblerons dans le tableau III les résultats concernant les chlorures partiellement deutérés. Afin de faciliter la comparaison, nous reprendrons en regard de nos résultats, les valeurs expérimentales fournies par le spectre Raman (3).

TABLEAU III. — Vibrations fondamentales des chlorures

	CH_2DCl					CHD_2Cl				
	Val. calc.	Effet Raman		Résultats actuels		Val. calc.	Effet Raman		Résultats actuels	
		Obs.	Ecart %	Obs.	Ecart %		Obs.	Ecart %	Obs.	Ecart %
ω_1	2960	2985	—0.84	2989	—	2140	2186	—2.15	2188	—2.19
ω_2	2206	2220	—0.63	—	—	3006	3011	—0.17	—	—
ω_4	696	696	0.00	717	—2.92	688	689	—0.14	700	—1.71
ω_5	818	824	—0.73	824	—0.73	861	864	—0.35	872	—1.26
ω_7	1248	—	—	1265	—1.34	1239	—	—	1265	—2.03
ω_8	1438	—	—	1439	—0.07	1029	—	—	1055	—2.46
ω_3	3042	—	—	—	—	2272	—	—	—	—
ω_6	983	—	—	936?	+4.85	771	—	—	775	—0.52
ω_9	1273	1305	—2.51	—	—	1292	1305	—1.00	—	—

L'ensemble de ces valeurs est satisfaisant, à part la fréquence ω_6 de CH_2DCl où l'écart est de + 4,85. Peut-être y a-t-il erreur d'attribution ?

On constate de suite que nos résultats complètent très bien les résultats des spectres Raman. Nous avons en effet obtenu 6 sur les 8 fréquences qui faisaient défaut. Il ne reste plus que le mode antisymétrique ω_3 qui manque de part et d'autre. On remarquera même que plusieurs des fréquences absentes en Raman sont très bien marquées chez nous.

Bromures de méthyle.

Nous pouvons recommencer pour les bromures ce que nous avons fait pour les chlorures et l'interprétation du premier spectre pourra nous guider pour celui-ci. L'atome de brome étant beaucoup plus lourd que celui de chlore, la fréquence du mode ω_4 est décalée vers les basses fréquences et n'est plus dans nos possiblités d'observation. Pour le même motif les branches P et R des bandes de type parallèle seront plus rapprochées. Nous pourrons donc moins facilement les séparer.

L'absorption marquée à 755, 785, 803, 829 est due aux deux bandes symétriques ω_5 dont les positions théoriques sont calculées à 762 et 804 pour CH_2DBr et CHD_2Br. La position centrale des bandes est alors 770 entre 755 et 785, pour CH_2DBr et 816 entre 803 et 829 pour CHD_2Br.

Les bandes d'absorption correspondant au mode antisymétrique ω_6 se présentent faiblement comme pour les chlorures. Ils apparaissent ici à 709 pour CHD_2Br, et 920 pour CH_2DBr.

Le mode symétrique ω_8 a été calculé à 1425 pour CH_2DBr et à 1018 pour CHD_2Br. Les deux branches de la première de ces deux bandes apparaissent à 1410 et 1437, ce qui conduit à la valeur moyenne de 1423. Pour la molécule CHD_2Br la branche P a été cachée par la bande parasite très intense ω_7 de CD_3Br, comme dans le spectre des chlorures. La branche R se trouve à 1049 et donc, en supposant un intervalle de 26 cm^{-1} entre les branches extrêmes tel qu'il apparaît d'habitude, la position centrale de la bande se trouverait alors vers 1036 cm^{-1}.

Le mode symétrique ω_7 toujours très bien marqué en infra-rouge a été calculé à 1210 pour CH_2DBr et à 1202 pour CHD_2Br. Ces deux bandes sont évidemment superposées. Nous trouvons à 1212 et 1241 les deux branches de la bande d'absorption. La position médiane est 1226. Il y a probablement un certain écart entre les fréquences pour les bandes des deux molécules.

De même que pour les chlorures, les fréquences ω_9 sont cachées par l'absorption intense des bandes ω_7 des chlorures mixtes et de CH_3Br.

Dans la région 2000-2200 nous devrions trouver de nouveau la bande du mode symétrique ω_2 de CH_2DBr calculée à 2214, la bande du mode symétrique ω_1 de CHD_2Br calculée à 2149 et la bande du mode antisymétrique ω_3 de cette dernière molécule, bande calculée à 2280. De même que pour les chlorures, la faible dispersion de notre appareil ne nous permet pas d'observer autre chose qu'une bande intense trouvée à 2188. On serait tenté de l'attribuer à la superposi-

tion de ω_1 de CHD_2Br et ω_2 de CH_2DBr; ce qui pourrait amener à des positions respectives de 2170 pour ω_1 et 2206 pour ω_2. Nous ne croyons cependant pas pouvoir admettre cette interprétation. Le mode ω_2 doit en effet être très faible en infra-rouge puisqu'il n'apparaît pas même par un point d'inflexion pour CHD_2Cl où il est cependant suffisamment distant de ω_1 de CH_2DCl.

Dans la région avec le prisme de quartz les calculs indiquent ω_1 de CH_2DBr à 2972 et ω_2 de CHD_2Br à 3018. L'expérience apporte deux branches d'une bande à 2995 et 3017. L'absence de la bande ω_2 de CHD_2Cl nous porte à considérer que nous enregistrons les branches P et R de la bande ω_1 de CH_2DBr dont la position centrale se trouverait alors à 3006. Ces résultats sont groupés dans le tableau IV.

TABLEAU IV. — VIBRATIONS FONDAMENTALES DES BROMURES

	CH_2DBr					CHD_2Br				
	Val. calc.	Valeurs expérimentales				Val. calc.	Valeurs expérimentales			
		Raman	Ecart %	Infra-rouge	Ecart %		Raman	Ecart %	Infra-rouge	Ecart %
ω_1	2972	2988	—0.54	3006	1.13	2149	2185	—1.65	2188	—1.78
ω_2	2214	2235	—0.99	2188?	+1.19	3018	3019	—0.03	—	—
ω_4	594	583	+1.79	—	—	570	573	—0.52	—	—
ω_5	762	765	—0.39	770	—1.04	804	811	—0.86	816	—1.47
ω_7	1210	1216	—0.50	1226	—1.32	1202	1201	+0.08	1226	—1.96
ω_8	1425	—	—	1423	+0.14	1018	1029	—1.07	1036	—1.73
ω_3	3054	—	—	—	—	2280	—	—	—	—
ω_6	926	—	—	920	+0.65	716	—	—	709	+0.99
ω_9	1254	—	—	—	—	1283	—	—	—	—

L'apport nouveau est moins grand que pour les chlorures. Cependant sur les 7 fréquences manquantes en Raman, le spectre infra-rouge en fournit 3. Le mode ω_3 manque de nouveau de part et d'autres, et ici le mode ω_9 fait aussi défaut des deux côtés. Une étude avec un réseau permettrait peut-être de relever la structure fine des bandes de type perpendiculaire en dessous de la structure fine des bandes de type parallèle.

L'accord avec les fréquences calculées est meilleur que pour les chlorures, mais de nouveau les fréquences infra-rouges sont supérieures aux fréquences Raman. Les fréquences théoriques étaient d'ailleurs calculées moins inférieures aux fréquences Raman que dans l'étude des chlorures.

Iodures de méthyle.

L'atome d'iode est encore plus lourd que celui de brome. Les fréquences qui en dépendent diminuent donc encore et le mode ω_4 sera donc à fortiori inaccessible pour nous. La distance entre les branches extrêmes des bandes parallèles est encore un peu plus faible; d'où, plus grande difficulté pour les séparer.

Les modes de plus basses fréquences, mais accessibles, sont de nouveau les deux modes symétriques ω_5 calculés à 708 pour CH_2DI et 753 pour CHD_2I. Nous trouvons comme dans les deux cas précédents la superposition partielle de ces deux bandes. Comme pour les chlorures nous avons une bande à trois branches 714, 739 et766. Nous pouvons adopter la même interprétation; la partie centrale à 739 sera donc la superposition de la branche R de CH_2DI et de la brache P de CHD_2I. Mais, étant donné, d'une part, la largeur de cette bande centrale et, d'autre part, la trop grande distance entre le milieu de cette bande centrale et les deux bandes extérieures, nous croyons de nouveau que ces deux bandes doivent être légèrement juxtaposées et que le milieu des deux branches se superposant dans la partie centrale sont relativement plus éloignées que pour les bandes correspondantes des chlorures. En supposant en effet une distance de 18 cm^{-1} entre les branches extrêmes d'une bande ordinaire de type parallèle, on aurait les deux groupes 714-732 et 748-766. La distance entre les deux branches se superposant est de 16 cm^{-1} par rapport à 18 comme distance entre les branches des bandes parallèles, tandis que pour les chlorures on avait 20 par rapport à 28. On est amené de la sorte aux deux positions centrales de 723 pour CH_2DI et 757 pour CHD_2I.

Passons au mode antisymétrique ω_6. Pour CHD_2I, il est calculé à 660. Une telle fréquence est à l'extrémité des possibilités du prisme de NaCl et nous ne pouvons pas y observer une bande large et faible comme celle-ci. Nous reprendrons ce point quand nous aurons un prisme en KBr. Pour CH_2DI il est calculé à 864. Nous trouvons une bande de l'allure voulue vers 876, ce qui convient très bien.

Si nous abordons ensuite le mode symétrique ω_8, nous trouvons les valeurs théoriques : 1419 pour CH_2DI et 997 pour CHD_2I. Pour les iodures l'attribution est compliquée par la présence, d'une part, des harmoniques de ω_4 vers 1000-1020, et d'autre part, des harmoniques de ω_5 vers 1450-1500. Dans cette dernière région nous trouvons trois minima à 1410, 1426 et 1443 puis un autre à 1520. Nous croyons pouvoir attribuer 1410-1426 au mode ω_8 de CH_2DI ce qui correspond à l'écart normal pour une bande de type parallèle. Le mode devrait donc être localisé à 1418. Les fréquences 1443 et 1520 seraient les harmoniques de ω_5 respectivement pour CH_2DI et CHD_2I.

Dans la région de 1000 le spectre donne une bande avec un minimum principal à 1009 et un autre un peu plus faible à 1031. Il semble que nous pouvons placer vers 1009 la bande du mode ω_8.

Les fréquences théoriques dues au mode symétrique ω_7 sont calculées à 1164 et 1169. Les deux bandes seront évidemment superposées. Nous observons une bande très intense avec deux branches à 1170 et 1185, ce qui correspond à une position centrale de 1177 que nous pouvons adopter de part et d'autre.

Les bandes correspondant aux deux modes ω_9 sont de nouveau cachées, mais cette fois par la bande parasite ω_7 de CH_3I.

Il nous reste les modes ω_1, ω_2 et ω_3.

Dans la région de 2100-2300 nous trouvons les valeurs théoriques du mode ω_2 de CH_2DI à 2219, du mode ω_1 de CHD_2I à 2154 et du mode ω_3 de CHD_2I à 2285. Comme nous l'avons fait remarquer, la dispersion du spectromètre est très faible dans cette partie du spectre. Nous observons de nouveau une seule bande intense à 2174 avec, comme dans les cas précédents, un point d'inflexion vers les basses fréquences. Comme pour les chlorures et les bromures, nous attribuons cette fréquence au mode ω_1 de CHD_2I.

Pour les fréquences supérieures, les valeurs théoriques sont 2981 pour le mode ω_1 et 3063 pour le mode ω_3 de CH_2DI et 3025 pour le mode ω_2 de CHD_2I. Le mode ω_1 de CH_2DI vient évidemment dans l'absorption intense d'allure un peu étrange à 2954-2980 avec encore un point d'inflexion vers les hautes fréquences. Nous pouvons supposer le mode ω_1 à 2980. Le point d'inflexion à 3017 est dû peut-être au mode ω_2 de CHD_2I tandis que celui à 3091 est peut-être attribuable au mode ω_3 de CH_2DI. Le tableau V reprend ces résultats.

TABLEAU V. — Vibrations fondamentales des Iodures

	CH_2DI					CHD_2I				
	Val. calc.	Valeurs expérimentales				Val. calc.	Valeurs expérimentales			
		Raman	Δ %	I-R	Δ %		Raman	Δ %	I-R	Δ %
ω_1	2981	2982	—0.03	2980	+0.03	2154	2178	—1.10	2174	—0.92
ω_2	2219	2227	—0.36	2174?	—	3025	3013	+0.40	3017?	+0.26
ω_4	511	511	0.00	—	—	501	501	0.00	—	—
ω_5	708	706	+0.28	723	—2.07	753	751	+0.27	757	—0.53
ω_7	1164	1161	+0.26	1177	—1.11	1169	1161	+0.69	1177	—0.68
ω_8	1419	1408	+0.78	1418	+0.07	997	1006	—0.89	1009	—1.19
ω_3	3063	—	—	3091?	—0.93	2285	—	—	—	—
ω_6	864	—	—	876	—1.37	660	—	—	—	—
ω_9	1244	—	—	—	—	1282	1272	+0.79	—	—

Comme pour les chlorures et les bromures, terminons par quelques remarques.

L'accord est bon entre les valeurs des fréquences expérimentales et celles des fréquences théoriques.

Nous trouvons peut-être une des fréquences du mode ω_3, mais, par contre, il nous est difficile d'atteindre la fréquence du mode ω_6 de CHD_2I. Le mode ω_9 nous échappe de nouveau.

Conclusion.

Comme on a pu le voir dans les pages qui précèdent, les fréquences calculées lors de l'étude des fréquences Raman de ces molécules par de Hemptinne et Doehaerd rendent parfaitement compte de toute la partie du spectre où elles interviennent (position et allure des bandes). Le spectre infra-rouge apporte donc une excellente confirmation à ce travail théorique, surtout si on considère le grand nombre des fréquences calculées et qui servent de vérification, puisqu'ils ont utilisé les constantes de force des halogénures à axe de symétrie et qu'il n'y a donc plus d'inconnue à fixer.

Cette étude devrait se poursuivre par l'étude des harmoniques et des combinaisons. Mais l'attribution n'est pas réalisable avec nos possibilités actuelles.

A part le mode ω_2 qui doit être très faible, tous les modes symétriques se manifestent très bien en infra-rouge. Partout où la chose est possible, nous observons les deux branches des bandes de type parallèle.

L'intensité relativement très grande de l'harmonique $2\omega_8$ des composés de radical CH_2D à proximité de la fréquence du mode ω_1 des mêmes molécules nous invite à croire à un phénomène de résonance pour les composés mixtes comme pour les composés de radical CH_3 et CD_3.

Dans l'étude des fréquences Raman, de Hemptinne et Doehaerd ne l'ont pas observé. Il ne semble pas d'ailleurs que ce phénomène entraîne ici un décalage des fréquences. En effet la fréquence expérimentale de l'harmonique est très voisine de la position attendue, comme on peut s'en rendre compte d'après le tableau VI.

TABLEAU VI. – HARMONIQUE $2\omega_8$ ENTRANT EN RÉSONANCE AVEC LE MODE ω_1

	CH_2DCl	CH_2DBr	CH_2DI	CHD_2Cl	CHD_2Br	CHD_2I
ω_8	1439	1423	1418	1055	1036	1009
$2\times\omega_8$	2878	2846	2836	2110	2072	2018
$2\omega_8$ exp.	2875	2855	2848 / 2837	2842	2058	2092	2049

Dans ce cas, le point d'inflexion accompagnant, vers les basses fréquences, la bande d'absorption du mode ω_1 des molécules de radical CHD_2 doit probablement être attribuée à l'harmonique correspondante.

L'accord est beaucoup moins bon, mais la précision des mesures dans cette région du spectre pouvait le faire prévoir.

Il nous reste à remercier M. le Professeur de Hemptinne de nous avoir confié ce travail, et de nous avoir guidé de ses conseils. Nous tenons aussi à remercier le Fonds National de la Recherche Scientifique à qui appartient le spectromètre que nous avons utilisé.

Université de Louvain.
Laboratoire de Physique moléculaire
et nucléaire.

Note : Correction à faire à la note du même auteur « Étude en spectroscopie infra-rouge des bromures et iodures de méthyle légers et deutero-substitués », *Ann. Soc. Sc. Brux.*, 60, 122, 1946 :

p. 124 ligne 24 lire : Barker et Phyler ([10]) étudient.
ligne 31 » 1935 au lieu de 1936
p. 130 L'échelle des fréquences doit être décalée de 1 cm vers les grandes fréquences.
p. 136 première ligne du tableau lire — 0.92 au lieu de + 0.92
troisième » » » — 0.68 » — 1.36
p. 138 dernière ligne ([20]) au lieu de ([29]).

Anharmonicité de la vibration de valence O-H, O-D des alcools méthyliques

PAR

CH. COURTOY

Résumé. Les fréquences de la fondamentale et des trois premières harmoniques de la vibration de valence O-H de CH_3OH, nous permettent de calculer le coefficient d'anharmonicité de cette vibration, assimilée à un vibrateur diatomique. On trouve $x_e = 0{,}02212 \pm 0{,}00002$. Il est alors possible de calculer la constante de dissociation $D_e = 43515 \pm 40$ cm^{-1} soit $5{,}368 \pm 0{,}005$ e.Volts. Cette constante doit être la même pour CH_3OD. On en déduit que, seul, l'atome d'oxygène intervient dans cette vibration et donc dans la masse réduite. Il est alors possible d'établir la courbe de Morse, et les niveaux d'énergie pour les deux molécules. La constante d'anharmonicité pour CH_3OD est $0{,}01614. \pm 0{,}00002$.

Introduction.

Dans une étude que nous publierons prochainement, nous avons obtenu les spectres des alcools méthyliques CH_3OH, CH_3OD, CD_3OH, et CD_3OD, liquides et vapeurs. Les conditions d'expérience pour les spectres des vapeurs, les seuls qui nous intéressent ici, sont les mêmes que celles décrites ailleurs [1].

De nombreuses recherches ont été réalisées déjà sur l'absorption infra-rouge de l'alcool méthylique. Nous ne nous occuperons ici que du mode de vibration de valence O-H, O-D. Les fréquences des bandes fondamentales ont été bien établies par les travaux de Barker [2] [3]. Ils signalent 3683 et 2720, 4 cm^{-1}. Les valeurs indiquées par Herzberg [8] après correction pour le vide sont 3682 et 2719,7. Aux erreurs d'expérience près, nous retrouvons les mêmes fréquences pour CD_3OH et CD_3OD.

Des bandes O-H de plus grandes fréquences ont été signalées dans différents travaux : Naherniac [4] Herzberg et Verleger [5] puis Badger et Bauer [6]. Ces derniers les ont obtenues avec le plus de précision et les signalent à 10531,1 et 13700,7. Ils les attribuent à la deuxième et troisième harmonique de la vibration de valence O-H.

Cette interprétation manquait de certitude, d'autant plus que l'écart entre la valeur expérimentale et 4.3683 = 14732 est 1031, ce qui est considérable.

Cependant l'anharmonicité peut être supposée assez grande, et d'ailleurs l'étude de nos spectres confirme très clairement cette interprétation.

En effet, nous trouvons expérimentalement dans les spectres de CH_3OH et CD_3OH une bande à 7150 et qui correspond manifestement (même allure, même intensité) à la bande à 5335 dans les spectres de CH_3OD et CD_3OD. Comme ces bandes sont exactement à la même position pour les deux molécules de chacun de ces deux groupes, nous ne voyons pas d'autre interprétation possible que de les attribuer à la première harmonique de cette vibration de valence. Le double des fréquences fondamentales est respectivement 7366 et 5440,8 Les écarts sont donc de nouveau assez considérables 216 d'un côté et 106 de l'autre. Or les écarts progressent rapidement d'une harmonique à la suivante et on comprend donc qu'on puisse arriver à une différence de 1031. Nous allons d'ailleurs faire ces calculs.

TABLEAU I. — Valeurs des fréquences expérimentales

CH_3OH	CH_3OD	CD_3OH	CD_3OD
3682 (8)	2719,7 (8)	3675±10	2720±3
7150±40	5335±15	7150±40	5335±15
10531,1 (6)			
13700,7 (6)			

Coefficient d'anharmonicité pour CH_3OH.

Si nous adoptons les notations de Herzberg (7) en supposant un vibrateur diatomique, nous partons des formules suivantes.

L'énergie de vibration est

$$E_v = hc\omega_e (v + 1/2) - hc\omega_e x_e (v + 1/2)^2 + hc\omega_e y_e (v + 1/2)^3$$

ou, en cm^{-1}

$$G(v) = \omega_e(v + 1/2) - \omega_e x_e(v + 1/2)^2 + \omega_e y_e(v + 1/2)^3$$

L'énergie au zéro absolu est

$$G(0) = 1/2\ \omega_e - 1/4\ \omega_e c_e + 1/8\ \omega_e y_e$$

Les niveaux d'énergie en partant du niveau G(0) sont donnés par

$$G_o(v) = \omega_o v - \omega_o x_o v^2 + \omega_o y_o v^3 + \ldots.$$

avec

$$\omega_o = \omega_e - \omega_e x_e + 3/4\ \omega_e y_e$$

$$\omega_o x_o = \omega_e x_e - 3/2\ \omega_e y_e$$

Nous pouvons alors établir le système suivant d'équations en négligeant le second coefficient y_e

$$G_o(1) = \omega_e - 2\omega_e x_e = 3682$$
$$G_o(2) = 2\omega_e - 6\ \omega_e x_e = 7150$$
$$G_o(3) = 3\omega_e - 12\ \omega_e x_e = 10531{,}1$$
$$G_o(4) = 4\omega_e - 20\ \omega_e x_e = 13700{,}7$$

La bonne concordance obtenue dans l'ensemble de cette étude montre qu'on peut négliger les coefficients d'anharmonicité pour l'interaction entre les vibrations, autrement dit les doubles produits dans l'expression complète de l'énergie de vibration.

La valeur de la seconde équation est évidemment la moins précise. Résolvons entre la troisième et la quatrième afin d'avoir la plus faible erreur relative possible lors de la soustraction.

On trouve $\omega_e x_e = 85{,}2$ avec une erreur relative d'environ 1/1000. Et donc la fréquence sans anharmonicité serait

$$\omega_e = 3851$$

Et le coefficient d'anharmonicité est

$$x_e = 0{,}02212$$

On obtient alors la fondamentale à $3851 - 170 = 3681$. Nous retrouvons donc la valeur expérimentale à moins de 1/1000 près (erreur relative introduite dans le calcul).

Pour la première harmonique la valeur calculée est $7702 - 511 = 7191$. L'écart avec la valeur expérimentale 7150 est considérable, mais dans cette partie du spectre, nos mesures sont très peu précises et cette différence correspond aux erreurs expérimentales possibles.

Constante de dissociation pour CH_3OH.

Cette constante est donnée en cm^{-1} par la formule suivante

$$D_e = \frac{\omega_e}{4x_e}$$

ou, si on part de G (0)

$$D_o = \frac{\omega_o^2}{4_o \omega_o x_o}$$

Prenons la première expression, nous trouvons

$$D_e = \frac{3851^2}{4.85,2} = 43515 \text{ cm}^{-1} \text{ soit } 43515/8106 = 5,368 \text{ e. V.}$$

Pour calculer la courbe de Morse, il faut utiliser la masse réduite; or nous ne savons pas encore ce que nous devons y faire intervenir. Passons donc d'abord à la molécule CH_3OD.

Coefficient d'anharmonicité pour CH_3OD.

On sait que le coefficient d'anharmonicité est inversément proportionnel aux masses réduites pour la même vibration dans deux molécules isotopiques. La même difficulté surgit donc, mais ici elle peut être résolue. Nous savons en effet que nous devons trouver la même constante de dissociation pour CH_3OH et pour CH_3OD.

Deux valeurs numériques nous permettront de trouver ω_e et x_e de CH_3OD. Ce sont la fréquence fondamentale de vibration de valence OD et la valeur de D_e.

$$\omega_e - 2\omega_e x_e = 2719,7$$

$$\frac{\omega_e}{4x_e} = 43515$$

On trouve ainsi

$$\omega_e = 2810$$

$$x_e = \begin{cases} 0,01614 \\ \text{une autre valeur, beaucoup trop élevée.} \end{cases}$$

Rapport des masses réduites.

Les coefficients d'anharmonicité et les fréquences sont inversement proportionnelles aux masses réduites. Les fréquences ω_e sont connues à une unité près, car des erreurs sur le coefficient d'anharmonicité influeraient relativement très peu sur la valeur de cette fréquence. Or les deux rapports $\frac{\omega_{e(OH)}}{\omega_{e(OD)}}$ et $\frac{x_{e(OH)}}{x_{e(OD)}}$ sont tous deux égaux à 1,370. Nous pouvons donc admettre la valeur du coefficient d'anharmonicité pour CH_3OD avec la même précision de 0,1 %.

Nous avons donc obtenu $\sqrt{\frac{\mu_D}{\mu_H}} = 1{,}370$,

avec μ_H masse réduite pour CH_3OH

μ_D masse réduite pour CH_3OD.

Si on supposait que toute la molécule intervenait pour la vibration et donc pour le calcul de la masse réduite on trouverait

$$\sqrt{\frac{\mu_D}{\mu_H}} = 1{,}392$$

ce qui est beaucoup trop élevé. On pouvait d'ailleurs s'attendre à ce que cette solution doive être écartée, car on trouvait les mêmes fréquences pour CH_3OH et CD_3OH d'une part et CH_3OD et CD_3OD d'autre part.

Supposons alors que seul l'oxygène intervient dans cette vibration; on trouve

$$\sqrt{\frac{\mu_D}{\mu_H}} = 1{,}373$$

ce qui est assez voisin de la valeur indiquée plus haut. Nous pouvons donc admettre les masses réduites calculées de la sorte pour établir la courbe de Morse. Celle-ci sera évidemment commune aux deux molécules.

Courbe de Morse.

La courbe de potentiel de Morse est donnée, en cm^{-1}, par la formule suivante :

$$U(r - r_e) = D_e(1 - e^{-\beta(r-r_e)})^2$$

avec D_e = constante de dissociation

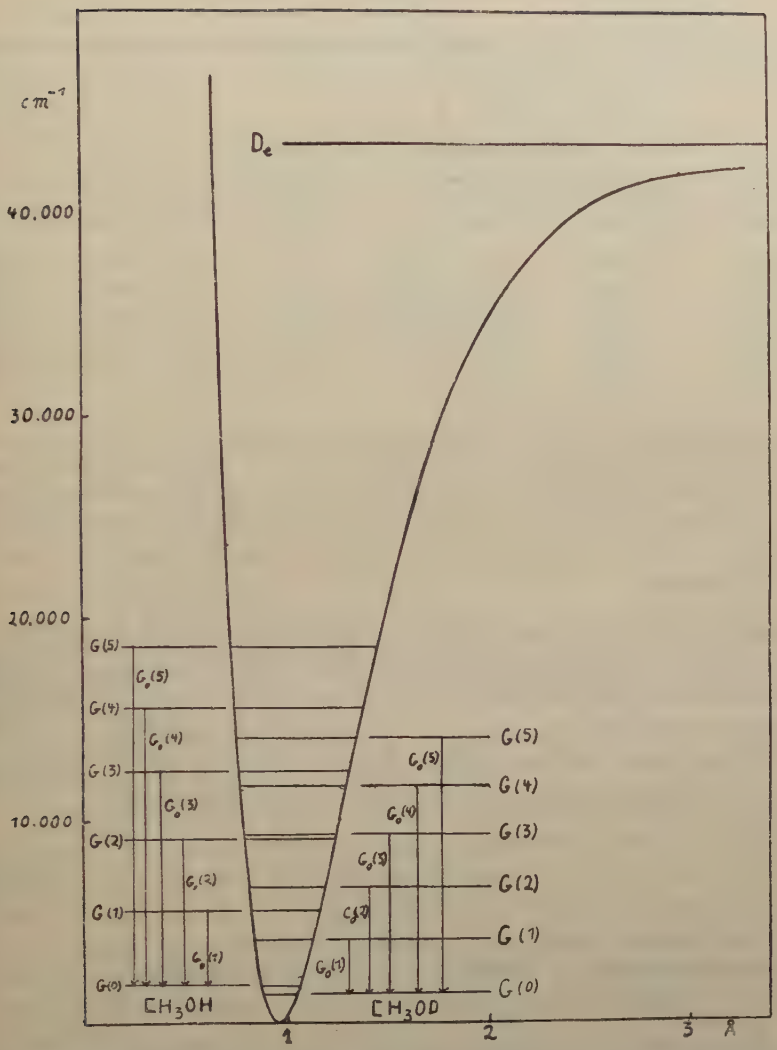
$$\beta = \sqrt{\frac{2_M{}^2 c\mu}{D_e}}\,\omega_e = 1{,}2176.10^7\,\omega_e\sqrt{\frac{\mu_A}{D_e}}$$

μ_A = masse réduite en unités de poids atomique.

En effectuant les calculs, on trouve

$$\beta = 2{,}189.10^8$$

On peut alors établir la courbe de Morse (v. fig.). Nous supposons $r_e = 0{,}96$ Å.



Courbe de Morse pour la vibration de valence OH, OD de l'alcool méthylique. $U(r - r_e) = D_e(1 - e^{-\beta(r-r_e)})^2$. On a indiqué sur la figure les énergies de vibration et l'énergie de dissociation (v. tableau II).

Les formules de la page 3 nous permettent de calculer les niveaux d'énergie. Nous adopterons les valeurs en cm^{-1}. On trouvera ces valeurs avec l'ensemble des données numériques dans le tableau II.

TABLEAU II. — Ensemble des valeurs calculées

	CH_3OH	CH_3OD		CH_3OH	CH_3OD
x_e	0,02212	0,01614	ω_e	3851	2810
G(0)	1904	1394	$G_o(1) = G(1) - G(0)$	3681	2719
G(1)	5585	4113	$G_o(2) = G(2) - G(0)$	7191	5348
G(2)	9095	6742	$G_o(3) = G(3) - G(0)$	10531	7875
G(3)	12435	9279	$G_o(4) = G(4) - G(0)$	13700	10332
G(4)	15604	11726	$G_o(5) = G(5) - G(0)$	16699	12689
G(5)	18603	14083			
$D_e = 43515$			$\sqrt{\frac{\mu_D}{\mu_H}} = 1,370$		

Conclusion.

Nous avons pu calculer avec une très bonne approximation l'anharmonicité de la vibration de valence de l'alcool méthylique. Il nous fut de la sorte possible d'établir la courbe de Morse avec les différents niveaux d'énergie, de même que l'énergie de dissociation.

En terminant, nous remercions M. le Professeur M. de Hemptinne dont les conseils nous ont aidé à mener à bien ce travail.

BIBLIOGRAPHIE

1. Ch. Courtoy *Ann. Soc. Sc.*, 60, 122, 1946.
2. A. Borden et E. F. Barker, *J. Chem. Soc.*, 6, 553, 1938.
3. E. F. Barker et G. Bosschieter, *J. Chem. Soc.*, 6, 563, 1938.
4. A. Naherniac, *C. R.*, 198, 1685, 1934.
5. G. Herzberg et H. Verleger, *Phys. Zs.*, 37, 444, 1936.
6. R. M. Badger et S. H. Bauer, *J. Chem. Phys.*, 4, 469, 1936.
7. G. Herzberg, Molekülspektren und Molekülstruktur, I. Zweitatomige Moleküle, Steinkopff, Dresde. Leipzig, 1939, pp. 71-77.
8. G. Herzberg, Infrared and Raman spectra of polyatomic molecules Van Nostrand N. Y. 1946, p. 335.

Quelques azéotropes dont un constituant est hétérocyclique azoté

PAR

MAURICE LECAT

Cet article ne consigne que 33 azéotropes — orthobares — dont un constituant est un des trois corps monoazotés hétérocycliques suivants : la pyridine (p. éb. orthobare : 115,4) en a donné 15, dont 2 négatifs fournis par des alcools — et ceci est remarquable; le pyrrole (130,0) en a donné 10, dont un seul négatif; enfin, la quinoléine (237,3), 8, tous positifs.

Ces trois hétérocycliques sont appariés à des corps de diverses fonctions : acides, alcools, alcools-oxydes, amides, cétones, esters, esters-phénols, halogénures, hydrocarbures, nitrodérivés, nitrohalogénures, oxydes, sulfures.

Tout comme dans nos travaux les plus récents (1), nous indiquons aussi des cas de diverses zéotropies.

Comment expliquer que nous n'avons pu déterminer que le nombre misérable de 33 azéotropes contenant un des trois hétérocycliques susdits ? Cela tient-il à la nature de ces corps ? Nullement ! Car ils sont polymérisés tous trois à un degré assez élevé, surtout le pyrrole. Cela tient à un motif d'une brutale simplicité : la collection de produits, comportant ces trois corps à l'état de haute pureté, a été détruite en un instant, ainsi que nos instruments, par un tout petit événement de guerre (2).

Par souci de brièveté, nous ne répéterons pas ici les instructions données dans nos précédents travaux, concernant les diverses abréviations dont ils usent et l'objet des diverses colonnes des tableaux.

---

(1) Ces *Annales*, t. LX (1940-46), série I : Azéotropes homofonctionnels pp. 155-162; Azéotropes de nitrites, pp. 163-168; Azéotropes d'amines, pp. 169-187; Azéotropes de cétones, pp. 228-259 (travail désigné par Cé. dans la colonne 8, des références bibliographiques). Voir aussi : Azéotropes binaires orthobares, *Annales de Chimie* (Paris), série 12, t. I (1946), 46 pp. (travail désigné par A.).

(2) Bombe volante tombée à Uccle, le 1er février 1945, à un demi-hectomètre du laboratoire.

consignant les données azéotropiques. Cependant, pour éviter une méprise possible, signalons que la concentration (pondérale centésimale), indiquée dans la colonne 6, est celle du constituant hétérocyclique. D'autre part, sous la rubrique « cas de zéotropies », bien que la quantité Δ soit encore mentionnée, la lettre Δ elle-même est sous-entendue, le point-virgule qui suit le p. éb. en tenant lieu.

A. — Pyridine (115,4)

La pyridine est, d'une manière générale, assez réactionnelle. Il arrive souvent qu'une trace d'impureté (souillant soit la pyridine elle-même, soit le corps apparié en vue de l'étude distillatoire du système binaire ainsi formé) détermine une réaction chimique. Aussi est-il indispensable pour l'étude des azéotropes de la pyridine, d'employer des produits très purs.

Acides

La pyridine forme, tout comme l'α-picoline (130,7), des azéotropes négatifs avec le méthanoïque (100,75), l'éthanoïque (118,1) et le propanoïque (141,3). Découverts par J. A. Gardner en 1890 [308] et déterminés avec une précision satisfaisante par G. André en 1897/9 [13-16], ils sont bien connus et nous ne les reproduisons pas ici. (°)

Alcools

B	Éb.B	Δ	Éb.az.	δ	% A	M	Bibl.	
Diéthylcarbinol	116,0	0,6	117,4	−1,4	45	—	—	[1]
Butanol-1 (1)	117,8	2,4	118,7	−0,9	29	34 : 0,7	C. O.	[2]

Les alcools donnent très rarement des azéotropes négatifs.

(1) Pour la mixtion, on a aussi : 89 : 0,45.

Cas de zéotropie. — Isobutanol (108,0; 7,4), f. n. — Di M. É. carbinol (102,35; 13,05), m. n. — Alcool allyl. (96,85; 18,55), l. n.; propanol-1 (97,2; 18,2), l. n.; isobutylcarbinol (131,9; 15,95), l. n. — Éthanol (78,3; 37,1), t. l. n.; pentanol-1 (138,2; 22,8), t. l. n. — Méthanol (64,65; 50,75), à peu près idéale.

Alcools-oxydes (*)

Cas de zéotropie. — Méthylglycol (124,5; 9,1), m. n. [46 : — 4,4]. — Éthylglycol (135,3; 19,9), l. n.

Cétones

M. i. B. cétone	116,05	0,65	114,9	0,5	60	60 : −0,4	Cé.78	[3]

(°) La β-picoline (144,0), la γ-picoline (145,3) et la 2-6 lutidine (144,0) forment aussi des azéotropes avec l'éthanoïque et le propanoïque. Et ces azéotropies revêtent une grande importance industrielle, car elles permettent d'extraire commodément de la « β-picoline » commerciale, par distillation azéotropique fractionnée, les trois bases précitées, dans un bon état de pureté. C'est là le meilleur procédé, très supérieur à celui qui repose sur la formation des azéotropes avec l'eau. Cf. E. A. Coulson et J. Idris Jones, « Studies in coal tar bases. I », *J. Soc. Chem. Industry*, 65 (1946), juin, p. 169-175.

(*) Les alcools halogénés, eux, notamment le chloréthanol (128,6) et le bromméthanol (150,2), donnent lieu à réaction chimique rapide avec la pyridine.

Cas de zéotropie. — É. P. cétone (123,3; 7,9), m. p. — Pinacoline (106,2; 9,2), l. p. — Diéthylcétone (102,05; 13,35), t. l. p.; isopropylidène-acétone (129,45; 14,05), t. l. p. [50 : — 0,5].

Eau

Eau(protox.d'H.)	100,0	15,4	92,6	7,4	57	...	(*)	[4]

La densité à 0° de cet azéotrope est 1,0235.

(*) Cette azéotropie fut déterminée, déjà avec une très bonne approximation en 1883, par H. Goldschmidt et E. J. Constam [Bibl. 331]. Konovalov, en 1881 [465/6] et en '84 [474/5], a aussi étudié ce système. En 1900, J. Zawidzki [1277] a tracé par 15 points l'isotherme de tension de vapeur de 80°,05 et a montré que l'équation de Duhem-Margules se vérifie parfaitement dans ce cas. Faust [281], en 1912, a tracé la courbe de viscosité. Cf. Ewert [279*a*] ('36).

Esters

Isoval. méthyle	116,5	1,1	< 115,0	> 0,4	> 52	—	—	[5]
Acét. isobutyle	117,4	2,0	114,5	0,9	—	50 : 0,2	—	[6]

Cas de zéotropie. — Prop. P (123,0; 7,6), f. p. — Acét. B (126,0; 10,6), m. p. [58 : 0,1]. — Form. B (106,8; 8,6), l. n. — Form. i. A (123,8; 8,4), m. (?)n [60 : — 1,6].

Halogénure (†)

Perchloréthylène	121,1	5,7	112,85	2,55	48,5	70 : 1,4	Ac.180	[7]

Hydrocarbures

Heptane normal	98,4	17,0	< 97,0	> 1,4	< 14	...	—	[8]
[ne, *sous* 753 *mm.*	(1)							
Tri M.-2-2-4 penta-	99,0	16,05	95,4	3,6	30,6 mol. p. c.		(2)	
» *sous* 760 *mm.*	99,3	16,1	95,75	3,55	—	—	—	[9]
Diisobutyle	109,4	6,0	< 105,5	> 3,9	< 40	—	—	[10]
Toluène (3)	110,75	4,6	110,15	0,6	22	14 : 1,1	*Ac.179	[11]
Di M.R.hexane 1.3	120,7	5,35	< 111,0	> 4,4	...	...	—	[12]
Octane normal	125,75	10,35	< 112,8	> 2,6	< 90	...	—	[13]

(1) Sous 753 mm, la pyridine (de p. éb. orthobare 115,4) bout à 115,05.

(2) A. C. Bratton *et alii* [104*g*, p. 425, p. 427] ('36) se fondent sur cette azéotropie pour séparer, par adjonction de l'hydrocarbure, la pyridine d'avec la 2-méthylpyridine, qui ne forme pas d'azéotrope avec l'octane susdit.

(3) Suivant A. C. Bratton *et alii* (l. c.), ce système serait zéotropique. Ces auteurs en mesurent la déviation par rapport à l'idéalité.

Cas de zéotropie. — Cyclohexane (80,75; 34,65), f. p. — Benzène (80,15; 35,25), l. p.; éthylbenzène (136,15; 20,75), l. p.; métaxylène (139,2; 23,8), l. p.

Nitrohalogénures

Cas de zéotropie. — Chlornitrométhane (122,5; 7,1), l. n. — Chloropicrine (111,9; 3,5), m. n.

(†) La pyridine réagit chimiquement avec la plupart des monohalogénures; citons, p. ex. : br. B (101,5) [50 : 2,0], iod. P (102,4), br. i. A (120,65) [58 : 2,2]. Aussi avec quelques polyhalogénures, p. ex., le br. d'éthylène (131,65). Le tétrachlorure d'étain (113,85) réagit déjà à froid (Bibl. 542, au [1995]).

Oxydes

Cas de zéotropie. — Ox. i. B (122,3; 6,9), l. p. — Dioxane (101,35; 14,05), à peu près idéale [12 : 0.1] — Ox. P (90,1; 25,3), idéale.

Sulfures

Thiofane	118,8	3,4	113,5	1,9	55	—	—	[14]
Sulfure i. P.	120,5	5,1	<114,5	>0,9	<72	—	—	[15]

Cas de z. — S. É (92,1; 23,3), m. p.; s. allyle (139,35; 23,95), m. p.

B. — **Pyrrole (130,0)**

Alcools

Isobutylcarbinol	131,9	1,9	<129,4	>0,6	>21	—	o. s.	[16]

Cas de zéotropie. — Pentanol-1 (138,2; 8,2), f. p. — Butanol-1 (117,8; 12,2), m. p.; M. P. carbinol (119,8; 10,2), m. p.; cyclopentanol (140,85; 10,85), m. p.

Alcools-oxydes

Cas de zéotropie. — Méthylglycol (124,5; 5,5), q.-az. n. — Propylglycol (151,35; 21,35), l. n.

Esters

Carbon. d'éthyle	126,5	3,5	131,6	−1,6	49	82 : −1,8	*548	[17]

Cas de z. négative. — Acét. i. B (117,4; 12,6) et acét. i. A (142,1; 12,1).

Halogénures

Brom. isoamyle	120,65	9,35	<116,4	>4,25	>10	10 : 1,2	*568*g*	[18]
Perchloréthylène	121,1	8,9	113,35	7,75	19,5	21 : 3,2	C.I,68	[19]
Iodure de butyle	130,4	0,4	<123,2	>6,8	32	30 : 3,2	*568*g*	[20]
Brom. éthylène	131,65	1,65	126,5	3,5	33	33 : 2,6	*548	[21]
Chlorbenzène	131,75	1,75	124,5	5,5	43	52 : 2,3	A.576	[22]

Cas de zéotropie. — Br. propène (140,5; 10,5), q.-az. p. [20 : 2,0]. — Br. éthylidène (109,5; 20,5), m. p. [10 : 1,3]; bromobenzène [156,1; 26,1), m. p. [50 : 2,0]; orthochlortoluène (159,2; 29,2), m. p.

Hydrocarbures

Octane normal	125,75	4,25	<124,3	>1,45	< 36	—	—	[23]

Cas de zéotropie moyenne positive : toluène (110,75; 19,25).

Sulfures

Sulfure i. P.	120,5	9,5	117,5	3,0	20	—	—	[24]
Sulfure prop.	141,5	11,5	127,5	2,5	65	—	—	[25]

Cas de z. — Sulfure d'éthyle (92,1; 37,9), m. p.

Remarque. — Comme le pyrrole, le *thiofène* (84,7) est constitué par un anneau pentagonal, mais où S remplace NH. Pour des azéotropes et des systèmes zéotropiques que donne ce corps, voir le tout récent travail A, aux nº [591/2], Dans le furanne, O, cette fois, prend la place de NH. Jusqu'à présent nous n'avons pu déterminer, et seulement d'une manière approchée, que quelques azéotropes — encore inédits — de ce corps, qu'il est malaisé de se procurer. Mais on en connaît de très nombreux du principal de ses dérivés aldéhydiques,

le *furfural* (161,45); à ce sujet, voir le mémoire A [syst. 289/310], ainsi que les travaux auxquels on y réfère pour ces azéotropes.

C. — Quinoléine (237, 3)

Acides

Cas de zéotropie négative : méthanoïque (100,75; 136,65), éthanoïque (118,1; 119,2) et propanoïque (141,3; 96,0). Le second de ces cas a été signalé par Gardner [Bibl. 308] ('90).

Alcools

Éthanediol	197,4	39,9	196,35	1,05	20,5	...	Ac.115	[26]

Cas de zéotropie. — Glycérol (290,5; 53,2), f. p. — Menthol (216,3; 21,0), l. p. — Phénylcarbinol (205,25; 32,05), à peu près idéale.

Alcools-oxydes

Butyldiglycol	231,2	6,1	<229,5	>1,7	<44	—	—	[27]
Méthyltriglycol	245,25	7,95	235,55	1,75	78	—	—	[28]
Diglycol	245,5	8,2	233,6	3,7	71	50 : −5,8	A.213	[29]

Cas de zéotropie. — Méthyldiglycol (192,95; 44,35), l. p. — Butylglycol (171,15; 66,15), t. l. p.; benzylglycol (265,2; 27,9), t. l. p. — Alcool furfurique (169,35; 67,95), z. à peu près idéale.

Amides

Cas de zéotropie. — Éthanamide (221,15; 16,15), m. p. — Propanamide (222,2; 15,1), l. p.

Esters-phénols

Cas de zéotropie. — Salicylate É (233,8; 3,6), l. p. [14 : 0,0]. — Sali. M (222,95; 14,35), à peu près idéale [10 : 0,0]. — Sali. i. A (277,5; 40,2), idéale [90 : — 0,1].

Halogénures

Cas de zéotropie. — Paradibromobenzène (220,25; 17,05), f. p. — Para-iodotoluène (214,5; 22,8), m. p.

Hydrocarbures

β-M. naphtalène	241,15	3,85	237,25	0,05	93	F	—	[30]

Cas de zéotropie. — α-Méthylnaphtalène (244,6; 7,3), f. p. — Naphtalène (218,0; 19,3), l. p.; diphényle (256,1; 18,8), l. p.

Nitrodérivés

Paranitrotoluène	238,9	1,6	237,2	0,1	92	ξ_c 50	Ac.173	[31]

Cas de zéotropie. — Métachlornitrobenzène (235,5; 1,8), m. n.; parachlornitrobenz. (239,1; 1,8), m. n. — Orthochlornitrobenz. (246,0; 8,7), t. l. n.

Oxydes

Anéthol	235,7	1,6	234,7	1,0	30	F	—	[32]
Safrol	235,9	1,4	235,15	0,75	27	...	Ac.174	[33]

Cas de zéotropie. — Isosafrol (252,0; 14,7), l. p.

Prochainement, nous considérerons, dans un second travail sur le sujet, les hétérocycliques azotés suivants :

a) la pipéridine, ou hexahydropyridine, de p. éb. 106,4, peu polymérisée; l'α-picoline, ou méthyl-2 pyridine, de p. éb. 130,7, à peu près du même degré d'association moléculaire que la pyridine; la variété β, de p. éb. 144, et la variété γ, de p. éb. 145,3, très notablement plus polymérisées;

b) le méthyl-1 pyrrole (112,8) et l'éthyl-1 pyrrole (130,4), médiocrement polymérisés; le méthyl-2 pyrrole (147,5), qui l'est à peu près autant que le pyrrole lui-même; la pyrroline (90,9), qui est un dihydropyrrole peu associé; l'isoquinoléine (240,3) et l'indole, ou benzo-2-3 pyrrole, de p. éb. 253,5, qui l'est fort;

c) enfin, des hétérocycliques biazotés : la pyrazine (117,2), la pyrazoline (144), le pyrazole (187), la pyridazine (207,2) et la quinaldine (246,8). Cette dernière, du point de vue de l'azéotropie, présente quelque analogie avec la quinoléine et l'isoquinoléine.

25 janvier 1947. Uccle, laboratoire privé de l'auteur.

Azéotropes de Nitrodérivés

PAR

MAURICE LECAT

Ce travail consigne 230 azéotropes orthobares, dont 2 seulement sont négatifs, donnés par le parachlorphénol.

Comme nitrodérivés sans autre fonction chimique, on a considéré : le nitrométhane (formant 64 azéotropes), le nitroéthane (20), le nitrocyclohexane (1), le nitrobenzène (31) et les trois nitrotoluènes ortho (24), méta (19) et para (19), fournissant en tout 178 azéotropes.

Pareillement à ce qui est fait dans nos articles sur les azéotropes d'amines [1] et sur les azéotropes de cétones [2], nous avons, dans le titre, donné au mot nitrodérivé un sens large, incluant la présence d'une autre fonction, pour envisager aussi des nitrohalogénures, savoir : la chloropicrine (21 az.), le chlornitrométhane (1) et les chlornitrobenzènes ortho (10), méta (7) et para (13), donnant en tout 52 azéotropes.

Dans les deux mémoires susdits, nous avons déjà dû considérer des azéotropes de nitrodérivés et de nitrohalogénures. Nous ne les reproduisons pas dans ce travail-ci; nous nous bornons à en donner les références précises.

Les nitrodérivés et nitrohalogénures sont appariés à des corps de diverses fonctions chimiques, considérées dans l'ordre alphabétique : acides (donnant respectivement 10 et 5 azéotropes), acides-cétones (3 et 0), acides halogénés (0 et 2), alcools-oxydes (11 et 7), aldéhydes (0 et 0), amides (8 et 6), amines (4 et 0), amines-oxydes (1 et 0), cétones (3 et 0), esters (27 et 2), esters-phénols (1 et 0), halogénures (17 et 0), hydrocarbures (19 et 4), nitrohalogénures avec nitrodérivés (1 seul), oxydes (10 et 0), oxydes-phénols (0 et 0), phénols (2 et 4), phénols halogénés (2 et 0), phénols nitrés (0 et 0), sulfures (5 et 1) et varia (2 et 0).

Dans le présent travail, des 7 nitrodérivés considérés, c'est le nitrométhane, de p. éb. orthobare 101,2, qui a donné le plus d'azéotropes (64) résultant de l'appariement avec des alcools (14), des cétones (3),

---

(1) Ces *Annales*, t. LX (1940-46), pp. 169-187, travail désigné ci-après par A.
(2) *Ibid.*, pp. 228-259.

des esters (11), des halogénures (11), des hydrocarbures (14) et des sulfures (5). On sait que le nitrométhane est polymérisé à un très haut degré.

Des 5 nitrohalogénures, c'est, nous l'avons vu, la chloropicrine (p. éb. 111,9) qui a fourni le plus de cas d'azéotropie (21) : 1 avec l'acide acétique, 13 avec des alcools, 2 avec des alcools halogénés, 1 avec le méthylglycol (alcool-oxyde) et 4 avec des hydrocarbures. La chloropicrine est beaucoup moins polymérisée que le nitrométhane.

Signalons quelques-uns des plus forts abaissements azéotropiques. Le nitrométhane donne : 8,4 avec le butanol-2; 12,2 avec l'iodure d'allyle; 15,7 avec le diisobutyle, 18,2 avec l'heptane normal et 19,9 avec le méthylcyclohexane. Pour le nitroéthane, nettement moins polymérisé, les valeurs sont très notablement moindres : 6,5 avec le butanol-1; 5,5 avec le bromure de butyle et 10,35 avec le méthylcyclohexane. Le nitrobenzène : 11,5 avec le glycol et 8,8 avec l'éthanamide, valeurs fort distancées par les autres écarts. L'orthonitrotoluène : 8,85 avec le glycol et 14,7 avec l'éthanamide. Les valeurs sont assez semblables pour les deux autres nitrotoluènes. Les chlornitrobenzènes méta, para et ortho donnent respectivement : 8,5 et 7,55 et 5,15 avec l'éthanamide ; 7,3 et 9,6 et 12,0 avec le diglycol.

Par souci de concision, nous ne répétons pas ici les instructions concernant les abréviations, les références bibliographiques, ni l'objet des diverses colonnes de tableaux. Voir, à ce sujet, nos travaux susindiqués (1). Nous devons cependant signaler une petite innovation : pour la commodité typographique, le travail qui, dans la Bibliographie de l'Azéotropie, est numéroté [580], est indiqué ici simplement par l'initiale Z du périodique qui le contient.

Après chaque tableau d'azéotropes, nous consignons, comme dans les mémoires précédents, des cas de diverses sortes de zéotropies. Le point d'ébullition de l'individu chimique apparié au corps cité en rubrique, est suivi de la valeur du Δ afférent, distance des p. éb. des deux constituants du système étudié.

Acides et Nitrodérivés

MÉTHANOÏQUE (ACIDE FORMIQUE) (100,75)

B	Éb. B	Δ	Éb.az.	δ	% A	M	Bibl.	
Nitrométhane	101,22	0,47	97,05	3,7	45,5	56,5 : 3,5	C.I. 6	[1]

CAS DE ZÉOTROPIE. — Nitroéthane (114,2; 13,45), f. p.

(1) Voir aussi les *Annales de Chimie* (Paris), série 12, t. 1 (1946).

L'abréviation Bibl. réfère à la « Bibliographie de l'Azéotropie » (2 tomes) et un astérisque signifie que les données numériques consignées à l'endroit indiqué ne constituent qu'une première approximation.

ÉTHANOÏQUE (118,1)

Nitrométhane	101,22	16,9	101,2	0,02	4	16,5 : 1,6	*561		[2]
Nitroéthane	114,2	3,9	112,4	1,8	30				[3]

PROPANOÏQUE (141,3)

CAS DE ZÉOTROPIE. Nitrométhane (101,2; 40,1), m. p.; nitroéthane (114,2; 27,1), m. p.

HEXANOÏQUE (205,15)

Nitrobenzène	210,75	5,6	< 202,5	> 2,65	> 65	—	*561		[4]

CAS DE ZÉOTROPIE. — Paranitrotoluène (238,9; 33,75), m. p.

HEPTANOÏQUE (222,0)

Nitrobenzène	210,75	11,25	< 209,5	> 1,25	> 12		—		[5]
Orthonitrotoluène	221,75	0,25	< 218,0	> 3,75	> 40		—		[6]
Métanitrotoluène	230,8	8,8	220,0	2,0	70	—	—		[7]

OCTANOÏQUE (238,5)

Métanitrotoluène	230,8	7,7	< 229,8	> 1,8	> 20	—	—		[8]
Paranitrotoluène	238,9	0,4	< 235,0	> 3,5	> 38	F	—		[9]

CAS DE ZÉOTROPIE. — Nitrobenzène (210,75; 27,75), m. p.

ACIDE BENZOÏQUE (250,8)

Paranitrotoluène	238,9	11,9	237,4	1,5	11	ξ 47	560		[10]

CAS DE ZÉOTROPIE. — Métanitrotoluène (230,8; 20,0), q.-az. p. — Orthonitrotoluène (221,75; 29,05), m. p.

PHÉNYLÉTHANOÏQUE (266,8)

CAS DE ZÉOTROPIE. — Paranitrotoluène (238,9; 27,9), m. p.

Acides et Nitrohalogénures

ÉTHANOÏQUE (118,1)

Chloropicrine	111,9	6,2	107,65	4,25	19,5	77 : −0,75	C.I, 7		[11]

PROPANOÏQUE (141,3)

CAS DE ZÉOTROPIE. — Chloropicrine (111,9; 29,4), m. p.

MÉTHYL-2 PROPANOÏQUE (154,6)

CAS DE ZÉOTROPIE. — Chloropicrine (111,9; 32,7), l. p.

HEPTANOÏQUE (222,0)

Métachlornitrobenz.	235,5	13,5	< 221,5	> 0,5	...		—		[12]

CAS DE ZÉOTROPIE. — Orthochlornitrobenzène (246,0; 24,0), f. p.

OCTANOÏQUE (238,5)

Parachlornitrobenz.	239,1	0,6	< 235,5	> 3,0	—	F	—		[13]

ACIDE BENZOÏQUE (250,8)

Parachlornitrobenz.	239,1	11,7	237,75	1,35	16	ξ_c 86	561		[14]
Orthochlornitrobenz	246,0	4,8	243,0	3,0	33	—	—		[15]

Acides-cétones et Nitrodérivés

Voir le travail « Azéotropes de Cétones », dans ces *Annales*, t. LX (1940-46), pp. 233/4.

Acides halogénés et Nitrodérivés

NITROBENZÈNE (210,75)

Bromméthanoïque	205,1	5,65	202,25	2,85	37	F	o.s.;C.I.	[16]
α-Bromopropan^{que}	205,8	4,95	203,3	2,5	40	F	—	[17]
α-Chlorcrotonoïq.	212,5?	?1,75	$<$ 208,0	$>$ 2,75	$<$ 70	F	—	[18]

CAS DE ZÉOTROPIE. — Chloréthanoïque (189,35; 21,4), t. f. p. — Dichloréthanoïque (193,5; 17,75), à peu près idéale. — Trichloréthanoïque (197,55; 13,2), q.-az. n.

ORTHONITROTOLUÈNE (221,75)

α-Chlorcrotonoïq.	212,5?	?9,25	$<$ 211,2	$>$ 1,3	$<$ 28	F	—	[19]

Alcools et Nitrodérivés

NITROMÉTHANE (101,2)

B	Éb.B	Δ	Éb.az.	δ	% A	M	Bibl.	
Méthanol (1)	64,65	36,55	64,5	0,15	8	11 : 2,4	*571;Z	[20]
Éthanol (2)	78,3	22,8	75,95	2,35	26,8	8,6 : 2,7	571	[21]
Propanol-2	82,4	18,8	79,4	3,0	31	27 : 8,7	(3)	[22]
Triméthylcarbinol	82,45	18,75	79,4	3,05	32	F	*Z	[23]
Alcool allylique	96,85	4,35	89,3	7,55	43	43 : 10,0	(4)	[24]
Propanol-1 (5)	97,2	4,0	89,3	7,9	44	44 : 10,2	(6)	[25]
Butanol-2	99,5	1,7	91,1	8,4	46	45 : 8,2	Z, p.128	[26]
Di M.É.carbinol(7)	102,35	1,15	93,1	8,1	49,5	48,5 : 10,2	(8)	[27]
Isobutanol	108,0	6,8	94,6	6,6	56,5	60 : 7,5	(9)	[28]
M. i. P. carbinol	112,9	11,7	96,4	4,8	63	—	Z,p.128	[29]
Diéthylcarbinol	116,0	14,8	97,4	3,8	68	Z, p. 128	*568	[30]
Butanol-1	117,8	16,6	97,8	3,4	70	70 : 8,5	o.s.(10)	[31]
M. propylcarbinol	119,8	18,6	98,5	2,7	73	72 : 9,0	Z; 568	[32]
Isobutylcarbinol	131,9	30,7	100,6	0,6	88	80 : 8,0	(11)	[33]

(1) JOUKOVSKIJ [428*e*, p. 428] ('34) détermine les tensions de vapeur totales et partielles à différentes températures. A 30°, l'azéotropie a lieu pour 10 p. c. de nitrométhane. — (2) A 0° la densité de cet az. est 0,8935. — (3) Bibl. 554, au [15]; 568, au n° [47]; Z, p. 128. — (4) *Bibl. 542, au n° 500; Z, p. 128. — (5) A 0° la densité de cet az. est 0,9547. Pour la mixtion, on a aussi : 40 : 10,8. — (6) *Bibl. 542, au [501]; *568, au [4]; Z, p. 128. — (7) ξ semble voisin de 3°. — (8) *Bibl. 568, au n° 502; Z, p. 128. — (9) *Bibl. 542, au [503]; 568, au [55]; Z, p. 128. Le point de démixtion ξ est 17,0 et à 9° la phase liquide la plus dense occupe 53 du volume liquide total. — (10) Bibl. *571, au [8], et *568, au [48]; *Z, p. 128. — (11) Bibl. 554, au [17]; 568, au [45]; A. [357]. On a ξ = 13,5.

CAS DE ZÉOTROPIE. — Cyclopentanol (140,85; 39,65), t. f. p.; Z, p. 128. — Hexanol-1 (157,85; 56,65), f. p. — Cyclohexanol (160,8; 59,6), m. p.

NITROÉTHANE (114,2)

Propanol-1	97,2	17,0	< 95,0	>2,2	>23	20 : 7,8	(1)	[34]
Di M. Ê. carbinol	102,35	11,85	< 98,6	>3,75	>30	25 : 8,0	o.s.;(2)	[35]
Isobutanol	108,0	6,2	102,5	5,5	40	40 : 6,5	*542;Z	[36]
Butanol-1	117,8	3,6	107,7	6,5	55	50 : 7,2	o.s.(3)	[37]
Isobutylcarbinol	131,9	17,7	112,0	2,2	78	75 : 7,0	*Z,p.129	[38]
Pentanol-1	138,2	24,0	< 137,8	>0,4	>83	—	—	[39]

(1) *Bibl. 542, au n° [504]; *Z, p. 129; *568, au [59]. — (2) *Bibl. 562, au n° [60]; *Z, p. 129. — (3) *Z, p. 129.

CAS DE ZÉOTROPIE. — Éthanol (78,3; 35 9), f. p. — Méthanol (64,65; 49,55), m. p.

NITROBENZÈNE (210,75)

Éthanediol (1)	197,4	13,35	185,9	11,5	41	ξ 120,2	548	[40]
Phénylcarbinol	205,25	5,5	204,2	1,15	38	50 : 4,6	(2)	[41]
β-Terpinéol	210,5	0,25	204,8	5,2	50	80 : 4,0	—	[42]
Bornéol	215,0	4,25	207,8	2,95	58	ξ_c 82	*542	[43]
Menthol	216,3	5,55	208,35	2,4	67,3	ξ_c 20	(3)	[44]
α-Terpinéol	218,85	8,1	209,7	1,05	78	87 : 3,5	*549	[45]
Benzylcarbinol	219,4	8,65	210,6	0,15	92	75 : 3,2	(4)	[46]

(1) Il serait intéressant de tracer la courbe de saturation de ce système.

(2) *Bibl. 542, au n° [508]; *Z, p. 129. — (3) *Bibl. 542, au n° [510]; *549, au n° [14]; Z, p. 129. — (4) Bibl. 549, au n° [54]; Z, p. 129.

CAS DE ZÉOTROPIE. — Linalol (198,6; 12,15), q.-az. p. [90 : 2,0]. — Octanol-1 (195,2; 15,55), t. f. p. [20 : 4,0]. — Géraniol (229,6; 18,85), m. p. [90 : 2,2]; décanol-1 (232,8; 21,05), m. p. [95 : 0,9]; phénylpropanol-1 (235,6; 24,85), p. m. [95 : 1,0]; glycérol (290,5; 79,75), m. p. — Hexanol-1 (157,85; 52,9), l. p. [50 : 6,2]; alcool cinnam. (257,0; 46,15), l. p.; méthanol (64,65; 146,1), t. l. p. [60 : 4,9], cf. RAOULT [845, p. 345] ('90); éthanol (78,3; 132,45), t. l. p. [60 : 5,5]; butanol-2 (99,5; 111,25), t. l. p.; cf. ROLAND [888, p. 126, 131] ('28); butanol-1 (117,8; 92,95), t. l. p. [50 : 6,5].

ORTHONITROTOLUÈNE (221,75)

Éthanediol (1)	197,4	24,35	188,55	8,85	51,5	ξ 142	Z, p.129	[47]
β-Terpinéol	210,5	11,75	209,7	0,8	10	50 : 5,2	—	[48]
Bornéol	215,0	6,75	213,5	1,5	25	F	(2)	[49]
Menthol	216,3	5,45	214,65	1,65	34	ξ_c 26	560	[50]
α-Terpinéol	218,85	2,9	217,1	1,75	38	20 : 3,9	o.s.(3)	[51]
Benzylcarbinol	219,4	2,35	217,6	1,8	43	40 : 3,2	556	[52]
Citronellol	224,4	2,65	219,8	1,95	62	62 : 5,0	o.s.;568	[53]
Géraniol	229,6	7,85	220,7	1,05	81	92 : 2,5	556	[54]
Décanol-1	232,8	11,05	221,0	0,75	85	85 : 3,5	(4)	[55]
Glycérol	290,5	68,75	220,7	1,05	92	ξ 193	556	[56]

(1) A 18° la phase liquide la plus dense occupe 48 % du volume total. Cet az. donne un bon moyen de purifier le nitrotoluène.

(2) Bibl. *556, au n° [73]; *568, au n° [85]; *Z, p. 129. — (3) *Bibl. 556, au n° [24]; *Z, p. 129. — (4) *Bibl. 556, au n° [31]; *Z, p. 129.

CAS DE ZÉOTROPIE. — Phénylpropanol-1 (235,6; 13,85), q.-az. p. [80 : 2,2]; — Octanol-1 (195,2; 26,55), f. p. [50 : 6,0]; linalol (198,6; 23,15), f. p. [50 : 5,0]; phénylcarbinol (202,25; 16,5), f. p. [50 : 3,4]. — Alcool cinnam. (257,0; 35,25), m. p.

MÉTANITROTOLUÈNE (230,8)

Éthanediol	197,4	33,4	192,5	4,9	43?	—	Z,p.129	[57]
Menthol	216,3	14,5	<216,2	>0,1	—	F	*Z,p.129	[58]
α-Terpinéol	218,85	11,95	218,65	0,2	8	10 : 2,0	»	[59]
Citronellol	224,4	6,4	223,2	1,2	>26	20 : 3,5	—	[60]
Géraniol	229,6	1,2	227,3	2,3	49	50 : 4,7	*Z,p.129	[61]
Décanol-1	232,8	2,0	228,2	2,6	60	60 : 4,5	»	[62]
Phénylpropanol-1	235,6	4,8	229,5	1,3	68	68 : 2,8	Z,p.129	[63]
Glycérol	290,5	59,7	228,8	2,0	87	—	»	[64]

CAS DE ZÉOTROPIE. — Phénylcarbinol (205,25; 25,55), m. p. [10 : 1,2]; alcool cinnam. (257,0; 26,2), m. p.

PARANITROTOLUÈNE (238,9)

Éthanediol	197,4	41,5	192,4	5,0	36,5	ξ 141,5	Z, p.130	[65]
Géraniol	229,6	9,3	228,8	0,8	25	F	556; »	[66]
Décanol-1	232,8	6,1	231,5	1,3	33	F	*556	[67]
Phénylpropanol-1	235,6	3,3	234,0	1,6	38	F	556	[68]
Glycérol	290,5	51,6	235,6	3,3	83	ξ 220	(1)	[69]

(1) *Bibl. 556, au n° [9]; *Z, p. 130.

CAS DE ZÉOTROPIE. — Menthol (216,3; 22,6), f. p.; benzylcarbinol (219,4, 19,5), f. p. — Phénylcarbinol (205,25; 33,65), m. p.; bornéol (215,0; 23,9); m. p. — β-Terpinéol (210,5; 28,4), l. p.

Alcools et Nitrohalogénures

CHLOROPICRINE (111,9)

Éthanol	78,32	33,6	77,5	0,82	34	15 : 0,4	*550	[70]
Propanol-2	82,4	29,5	81,95	0,45	35	35 : 3,5	*550	[71]
Triméthylcarbinol	82,45	29,45	82,25	0,2	37	F	o. s.	[72]
Alcool allylique	96,85	15,05	94,2	2,65	56	60 : 3,0	(1)	[73]
Propanol-1	97,2	14,7	94,05	3,15	58,5	7 : 1,2	550	[74]
Butanol-2	99,5	12,4	96,1	3,4	60	60 : 2,8	o. s.	[75]
Di M.É.carbinol	102,35	9,55	98,9	3,45	65	o. s.	*570	[76]
Isobutanol	108,0	3,9	102,05	5,95	68	60 : 3,2	(2)	[77]
M.i.P.carbinol	112,9	1,0	<106,5	>5,4	<80	—	—	[78]
Diéthylcarbinol	116,0	4,1	<107,3	>4,6	<82	—	—	[79]
Butanol-1	117,8	5,9	106,65	5,25	80	75 : 0,9	o. s.(3)	[80]
M. P. carbinol	119,8	7,9	108,0	3,9	83	—	—	[81]
Isobutylcarbinol	131,9	20,0	111,15	0,75	93	80 : 1,7	(4)	[82]

(1) Bibl. *542, au [475]; *570, au [73]. — (2) Bibl. *542, au [476]; *550, au [23]. — (3) Bibl. *570, au [75]; A., au [132]. — (4) Bibl. *542, au [477]; *570, au [76]; A., au n° [358].

CAS DE ZÉOTROPIE. — Méthanol (64,65; 47,25), q.-az. p. — Hexanol-1 (157,85; 45,95), t. f. p. [95 : 0,4]. — Cyclohexanol (160,8; 48,9), f. p. — M. cyclohexanol-1,2 (168,5; 56,6), m. p. — Heptanol-1 (176,15; 64,25), l. p.

MÉTACHLORNITROBENZÈNE (235,5)

Éthanediol	197,4	38,1	192,5	4,9	47	—	—	[83]
Glycérol	290,5	55,0	232,2	3,3	90	—	—	[84]

CAS DE ZÉOTROPIE. — Alcool cinnamique (257,0; 21,5), m. p.

PARACHLORNITROBENZÈNE (239,1)

Éthanediol (1)	197,4	41,7	192,85	4,55	42,2	Ξ 136,5	561	[85]
Glycérol	290,5	51,4	235,6	3,5	87	Ξ 215	Ac.210	[86]

CAS DE ZÉOTROPIE. — Alcool cinnam. (257,0; 17,9), f. p. — Phénylcarbinol (205,25; 33,85), m. p.

ORTHOCHLORNITROBENZÈNE (246,0)

Éthanediol	197,4	48,6	193,5	3,9	32	—	—	[87]
Glycérol	290,5	44,5	242,1	3,9	85?	—	—	[88]

Alcools-esters et Nitrodérivés

NITROBENZÈNE (210,75)

CAS DE ZÉOTROPIE. — Monoacét. de l'éthanediol (190,9; 19,85), t. l. p. [50 : 0,4]. — Lact. d'isoamyle (202,4; 8,35), m. (?) p.

Alcools halogénés et Nitrodérivés

CHLOR-1 PROPANOL-2 (127,0)

CAS DE ZÉOTROPIE. — Nitroéthane (114,2; 12,8), f. p. — Nitrométhane (101,2; 25,8), m. p.

CHLORÉTHANOL (128,6)

CAS DE ZÉOTROPIE. — Nitroéthane (114,2; 14,4), f. p. — Nitrométhane (101,2; 27,4), m. p.

CHLOR-2 PROPANOL-1 (133,7)

CAS DE ZÉOTROPIE. — Nitrométhane (101,2; 32,5), m. p.

Alcools halogénés et Nitrohalogénures

CHLOR-1 PROPANOL-2 (127,0)

Chloropicrine	111,9	15,1	< 110,8	> 0,3	> 4	—	—	[89]

CHLORÉTHANOL (128,6)

Chloropicrine	111,9	16,7	108,9	3,0	15	8 : 2,3	C.R.I	[90]

Alcools-oxydes (1) et Nitrodérivés

ÉTHYLGLYCOL (135,3)

CAS DE ZÉOTROPIE. — Nitrométhane (135,3; 34,1), f. p.

PROPYLGLYCOL (151,35)

CAS DE ZÉOTROPIE. — Nitroéthane (114,2; 37,15), f. p. — Nitrométhane (101,2; 50,15), m. p.

BUTYLGLYCOL (171,15)

CAS DE ZÉOTROPIE. — Nitrobenzène (210,75; 39,6), l. p. [49 : 2,5].

---

(1) Un mémoire sur les « azéotropes de dérivés du glycol », en particulier d'alcools-oxydes, travail présenté, voici trois ans (exactement le 4 mars 1944), à la Classe des Sciences de l'Académie R. de Belgique, sera publié dans les *Mémoires, Collection in*-8°. Mais, information obtenue à la meilleure source, la parution devra encore être attendue plusieurs années... « faute d'argent ».

MÉTHYLDIGLYCOL (192,95)

Nitrocyclohexane	*205,3	>12,35	< 192,7	>0,25	—	—	—	[91]

CAS DE ZÉOTROPIES. — Nitrobenzène (210,75; 17,8), f. p. — Orthonitrotoluène (221,75; 28,8), m. p.

DIPROPÈNEGLYCOL (229,2)

Orthonitrotoluène	221,75	7,45	216,9	4,85	>21	10 : −0,3	—	[92]
Paranitrotoluène	238,9	9,7	225,0	4,2	62?	—	—	[93]

BUTYLDIGLYCOL (231,2)

Métanitrotoluène	230,8	0,4	< 229,0	>1,8	>30	10 : 0,2	—	[94]

MÉTHYLTRIGLYCOL (245,25)

Orthonitrotoluène	221,75	23,5	< 220,8	>0,95	12	10 : 0,1	—	[95]
Métanitrotoluène	230,8	14,45	226,4	4,4	23	—	—	[96]
Paranitrotoluène	238,9	6,35	231,2	7,7	39	F	—	[97]

Les données sur ces trois az. sont approximatives, car l'échantillon de M. triglycol renfermait probablement un peu de diol.

CAS DE ZÉOTROPIE. — Nitrobenzène (210,75; 34,5), q.-az. p.

DIGLYCOL (245,5)

Nitrobenzène	210,75	34,75	210,0	0,75	10	50 : −0,5	A.204	[98]
Orthonitrotoluène	221,75	23,75	218,2	3,55	17,5	53 : −0,1	A.205	[99]
Métanitrotoluène	230,8	14,7	224,2	6,6	25	25 : −0,2	—	[100]
Paranitrotoluène	238,9	6,6	228,75	11,15	35	ξ 48,5	A.206	[101]

Remarquons que dans les systèmes [98] et [99] la mixtion détermine un léger *échauffement*, malgré la positivité de l'azéotropie. Dans [99] la mixtion est incomplète. Le p. éb. de l'az. [99] est exactement 0,2 plus élevé que celui du naphtalène. Il serait intéressant de tracer la courbe de saturation de ce système.

BENZYLGLYCOL (265,2)

CAS DE ZÉOTROPIE. — Paranitrotoluène (238,9; 26,3), l. p.

Alcools-oxydes et Nitrohalogénures

MÉTHYLGLYCOL (124,5)

Chloropicrine	111,9	12,6	< 110,5	>1,4	>18	...	—	[102]

DIPROPÈNEGLYCOL (229,2)

Métachlornitrobenz.	235,5	6,3	< 227,0	>2,2	—	...	—	[103]
Parachlornitrobenz.	239,1	9,9	< 228,3	>0,9	>11	F	—	[104]

MÉTHYLTRIGLYCOL (245,25)

Parachlornitrobenz.	239,1	6,15	< 234,0	>5,1	—	F	—	[105]

DIGLYCOL (245,5)

Métachlornitrobenz.	235,5	10,0	228,2	7,3	32	—	—	[106]
Parachlornitrobenz.	239,1	6,4	229,5	9,6	34	ξ_c 76	A.207	[107]
Orthochlornitrobenz.	246,0	0,5	233,5	12,0	41	—	—	[108]

TRIGLYCOL (288,7)

CAS DE ZÉOTROPIE. — Orthochlornitrobenzène (246,0; 42,7), f. p.

Aldéhydes et Nitrodérivés

Benzaldéhyde (179,2)

Cas de zéotropie. — Nitrocyclohexane (*205,3; 26,1), l. p. — Nitrobenzène (210,75; 31,55), à peu près idéale.

Citronellal (208,0)

Nitrobenzène	210,75	2,75	207,0	1,0∞	78	80 : 0,6	*549	[109]

Cas de zéotropie. — Orthonitrotoluène (221,75; 13,75), m. p.

Phénylacroléine (253,5)

Cas de zéotropie. — Paranitrotoluène (238,9; 14,6), à peu près idéale.

Aldéhydes et Nitrohalogénures

Isopentanal (92,1)

Cas de zéotropie. — Chloropicrine (111,9; 19,8), l. p.

Phénylacroléine (ald. cinnam.) (253,5)

Cas de z. — Parachlornitrobenzène (239,1; 14,4), à peu près idéale.

Amides et Nitrodérivés

Éthanamide (221,15)

Nitrobenzène	210,75	10,4	201,95	8,8	24	ξ_c 54,6	(1)	[110]
Orthonitrotoluène	221,75	0,6	206,45	14,7	32,5	ξ_c 70,5	*556	[111]
Métanitrotoluène	230,8	9,65	210,8	10,35	42	—	—	[112]
Paranitrotoluène	238,9	17,75	213,4	7,75	48	ξ_c 60,8	(2)	[113]

(1) *Bibl. 549, au n° [8]; A, n° [258]. — (2) *Bibl. 556, n° [10]; 560, n° 94*b*.

Propanamide (222,2)

Nitrobenzène	210,75	11,45	205,4	5,35	24	ξ_c 51	549	[114]
Orthonitrotoluène	221,75	0,45	210,2	11,55	30	—	556	[115]
Métanitrotoluène	230,8	8,6	214,5	7,7	44	—	—	[116]
Paranitrotoluène	238,9	16,7	217,5	4,7	50	—	(1)	[117]

(1) *Bibl. [556], au n° 103; A. au n° [553].

Amides et Nitrohalogénures

Éthanamide (221,15)

m-Chlornitrobenz.	235,5	14,35	212,5	8,65	50	F	—	[118]
p-Chlornitrobenz.	239,1	17,95	213,6	7,55	55	ξ_c 73,2	561	[119]
o-Chlornitrobenz.	246,0	24,85	216,0	5,15	60	F	—	[120]

Propanamide (222,2)

m-Chlornitrobenz.	235,5	13,3	216,5	5,7	>48	F	—	[121]
p-Chlornitrobenz.	239,1	16,9	217,5	4,7	49,8	ξ_c 66,5	561	[122]
o-Chlornitrobenz.	246,0	23,8	<220,6	>1,6	>54	F	—	[123]

Amines et Nitrodérivés

Voir « Azéotropes d'amines », dans ces *Annales*, t. LX (1940-46), p. 181/2.

Amines-oxydes et Nitrodérivés

Voir le travail précité, à la p. 186.

Amines-oxydes et Nitrohalogénures

Voir encore le travail précité, p. 187.

Cétones et Nitrodérivés

Voir « Azéotropes de Cétones », dans ces *Annales*, t. LX (1940-46), p. 252.

Esters et Nitrodérivés

NITROMÉTHANE (101,2)

Nitrate d'éthyle	87,70	13,5	87,68	0,02	1,2	14 : 0,5	A.489	[124]
Acét.d'isopropyle	89,5	11,7	< 89,3	>0,2	—	10 : 1,0	—	[125]
Isobut. méthyle	92,5	8,7	91,2	1,3	...	10 : 0,6	—	[126]
Nitrite isoamyle	97,15	4,05	94,2	2,95	—	30 : 7,0	568	[127]
Form. isobutyle	98,2	3,0	94,7	3,7	32	30 : 2,9	(1)o.s.	[128]
Prop. d'éthyle	99,1	2,1	96,0	3,1	35	35 : 2,0	*570	[129]
Acétate propyle	101,6	0,4	97,6	3,6	45	45 : 2,4	(2)	[130]
Butyr. méthyle	102,65	1,45	97,95	3,25	50	50 : 1,3	o.s.(3)	[131]
Form. de butyle	106,8	5,6	< 98,7	>2,5	<60	60 : 3,2	*560	[132]
Isobutyr. éthyle	110,1	8,9	100,0	1,2	72	70 : 1,0	—	[133]
Nitrate propyle	110,5	9,3	100,2	1,0	75	50 : 1,0	—	[134]

(1) *Bibl. 569, au n° [47]. — (2) *Bibl. 542, au n° [1611]; 569, au n° [48]. — (3) *Bibl. 570, au n° [63]; 554, au n° [17*a*].

CAS DE ZÉOTROPIE. — Form. P (80,85 ; 20,35), t. f. p. [10 : 1,7]. — Prop. M (79,85; 21,35), f. p.; butyr. É (121,5; 20,3), f. p [50 : 1,5]. — Acét. É (77,1; 24,1), m. p. [10 : 1,0].

NITROÉTHANE (114,2)

Isobutyr. d'É.	110,1	4,1	108,5	1,6	27	—	—	[135]
Nitrate propyle	110,5	3,7	< 109,6	>0,9	>21	—	—	[136]
Acétate d'i. B.	117,4	3,2	112,5	1,7	60	—	—	[137]
Butyr. d'éthyle	121,5	7,3	< 113,7	>0,5	>73	—	—	[138]

CAS DE ZÉOTROP. — Acét. P (101,6; 12,6), t. f. p. — Acét. B (126,0; 13,8), f. p. — Nitrate É (87,7; 26,5), m. p.

NITROBENZÈNE (210,75)

Maléate méthyle	204,05	6,7	203,9	0,15	7	90 : −0,1	A.375	[139]
Benzoate éthyle	212,5	1,75	210,6	0,15	81	80 : 0,5	(1)	[140]
Oxal. propyle	214,2	3,45	210,0	0,75	—	—	—	[141]
Succin. d'éthyle	217,25	6,5	< 210,6	>0,15	—	95 : −0,2	—	[142]

(1) *Bibliogr. 542, au n° [1612]; 556, au n° [20].

CAS DE ZÉOTROPIE. — Acét. benzyle (215,0; 4,25), q.-az. p. [50 : 0,8]; phénylacét. M (215,3; 4,55), q.-az. p. [90 : 0,1]. — Malon. É (199,35; 11,4), f. p. [50 : −1,3]. — Form. benzyle (203,0; 7,75), m. p.; fumar. É (217,85; 7,1), m. p. [85 : − 0,3]; maléate É (223,3; 12,55), m. p. [90 : — 0,1].

ORTHONITROTOLUÈNE (221,75)

Succin. d'éthyle	217,25	4,5	< 217,1	>0,15	—	—	—	[143]
Maléate d'éthyle	223,3	1,55	221,0	0,75	62	45 : 0,6	—	[144]
Acét. bornyle	227,6	5,85	221,15	0,6	73	—	556	[145]

Cas de zéotropie. — Nonoate M (213,8; 7,95), m. p.; acét. benzyle (215,0; 6,75), m. p. [5 : 0,7]; fumar. É (217,85; 3,9), m. p. [40 : 4,9?]; phénylacét. É (228,75; 7,0), m. p. [90 : 0,2]; carbon. i, A (232,2; 10,25), m. p. — Benz. É (212,5; 9,25), l. p. [5 : 0,5]; benz. P (230,85; 9,1), l. p. [90 : 0,6].

Métanitrotoluène (230,8)

Acét. de bornyle	227,6	3,2	<226,5	>1,1	>28	F	—	[146]
Benz. propyle	230,85	0,05	230,0	0,8	48	50 : 1,5	o.s.	[147]
Carbon. isoamyle	232,2	1,4	<230,2	>0,6	>56	—	—	[148]

Cas de zéotropie. — Malcate É (223,3; 7,5), f. p. [50 : 0,7]. — Succin. É (217,25, 13,55), l. p. [10 : 0,4]. — Acét. benzyle (215,0, 15,8), t. l. p. [10 : 0,9]; fumar. É (217,85; 12,95), t. l. p.; benz. i. B (241,9; 11,1), t. l. p. [90 : 0,6]; phénylprop. É (248,1; 17,3), t. l. p. [90 : 0,8].

Paranitrotoluène (238,9)

Acét. de bornyle	227,6	11,3	227,45	0,15	10	F	560	[149]
Benzoate isobut.	241,9	3,0	238,6	0,3	70	F	556	[150]

Cas de zéotropie. — Phénylacét. É (228,75; 10,15), f. (?) p.; benz. P (230,85; 8,05), f. p. — Phénylprop. É (248,1; 9,2), m. (?) p. — Benz. B (249,5; 10,6), l. p.

Esters et Nitrohalogénures

Chloropicrine (111,9)

Cas de zéotropie. — Isoval. M. (116,5; 4,6), à peu près idéale; acét. i. B (117,4; 5,5), idem [50 : 0,1]. — Prop. É (99,1; 12,8), idéale; acét. P (101,6; 10,3), idéale [50 : 0,1]; butyr. M (102,65; 9,25), idéale.

Métachlornitrobenzène (235,5)

Carbon. d'isoamy.	232,2	3,3	<231,8	>0,4	—	—	—	[151]

Cas de zéotropie. — Benz. P (230,85; 4,65), f. p. — Acét. born. (227,6; 7,9), m. p.; benz. i. B (241,9; 6,4), m. p.

Parachlornitrobenzène (239,1)

Carbon. d'isoamy.	232,2	6,9	232,1	0,1	5?	F	568	[152]

Cas de zéotropie. — Benz. i. B (241,9; 2,8), q.-az. p. — Benz. P (230,85; 8,25), m. p. — Acét. born. (227,6; 11,5), l. p.; phénylacét. É (228,75; 10,35), l. p.; benz. B (249,5; 10,4), l. p.

Orthochlornitrobenzène (246,0)

Cas de z. — Benz. B (249,5; 3,5), t. f. p. — Benz. i. B (241,9; 4,1), f. p.

Esters-phénols et Nitrodérivés

Nitrobenzène (210,75)

Cas de zéotropie. — Salicylate M (222,95; 12,2), t. l. p.

Orthonitrotoluène (221,75)

Salicylate méth.	222,95	1,2	221,65	0,2	86	47 : 0,1	556	[153]

Cas de zéotropie. — Salicylate É (233,8; 12,05), à peu près idéale [50 : 0,6].

Métanitrotoluène (230,8)

Cas de zéotropie. — Salicylate M (222,95; 7,85), et d'É (233,8; 3,0), l.p.

PARANITROTOLUÈNE (238,9)

CAS DE Z. — Salicyl. É (233,8; 5,1) et d'isoamyle (277,5; 38,6), à peu près idéale.

Esters-phénols et Nitrohalogénures

MÉTACHLORNITROBENZÈNE (235,5)

CAS DE Z. — Salicyl. É (233,8; 1,7), t. f. n. — Sali. M (222,95; 12,55), l. n.

PARACHLORNITROBENZÈNE (239,1)

CAS DE ZÉOTROPIE. — Salicylate É (233,8; 5,3), m. n.

ORTHONITROBENZÈNE (246,0)

CAS DE ZÉOTROPIE. — Salicylate d'isoamyle (277,5; 31,5), idéale.

Halogénures et Nitrodérivés

NITROMÉTHANE (101,2)

Chl. d'isobutyle	68,85	32,35	68,35	0,5	6	10 : 3,0	(1)	[154]
Bromure d'allyle	70,0	31,2	<69,8	> 0,2	> 4	6 : 2,2	*568*g*	[155]
Brom. de propyle	71,0	30,2	70,6	0,4	7	10 : 3,1	(2)	[156]
Iodure d'éthyle	72,3	28,9	71,2	1,1	10	10 : 4,8	(3)	[157]
Brom. butyle 3e	73,25	27,95	72,2	1,05	9	10 : 3,0	(4)	[158]
Tétrachl. carbone	76,75	24,45	71,3	5,45	17	15 : 6,3	(5)	[159]
Chl. de butyle	78,5	22,7	75,5	3,0	16	15 : 4,0	*568	[160]
Trichloréthylène	86,9	14,3	81,4	5,5	20	10 : 2,3	o. s. (6)	[161]
Iod. d'isopropyle	89,45	11,75	82,0	7,45	33	—	568*g*	[162]
Dichlorbromomé-	90,1	11,1	87,3	2,8	25	43 : 2,2	o. s.; 569	[163]
Brom. i. B [thane	91,4	9,8	84,0	7,4	34	30 : 6,5	o. s. (7)	[164]
Chlor. d'isoamyle	99,4	1,8	88,2	11,2	48	35 : 7,0	—	[165]
Brom. de butyle	101,5	0,3	90,0	11,5	50	50 : 8,8	*568*g*	[166]
Iodure d'allyle	101,8	0,5	89,0	12,2	—	48 : 8,0	(8)	[167]
Iodure de propyle	102,4	1,2	89,2	12,0	>42	42 : 7,5	o.s.;*568	[168]
Brom. d'isoamyle	120,65	19,45	97,5	3,7	—	18 : 5,0	*A.83	[169]
Iodure isobutyle	120,8	19,6	96,7	4,5	>60	—	o. s. (9)	[170]
Perchloréthylène	121,1	19,9	95,0	6,3	80?	80 : 5	560	[171]
Iodure de butyle	130,4	29,2	99,8	1,4	—	—	568*g*	[172]

(1) *Bibl. 571, au n° [6]; C. 5, n° [44]. — (2) Bibl. 556, au n° [33]; C. 5, n° [43]. — (3) *Bibl. 542, au n° [1220], HALBAN [355, pp. 139/43, 152] ('13); 568, au n° [50]; A, n° [655]. — (4) *Bibl. 568*g*, au n° [30]; A., au n° [656]. — (5) *Bibl. 542, au n° [1221]; 569, au n° [46]. La T. C. D. de ce système est 3°5 (TIMMERMANS). — (6) Bibl. 568*g*, au n° [120]; A, au n° [660]. — (7) *Bibl. 568, au n° [57]. — (8) Bibl. 542, au n° [1222]; *568*g*, au n° [32]. — (9) *Bibl. 568*g*, au n° [118].

NITROÉTHANE (114,2)

Brom. isobutyle	91,4	22,8	89,5	1,9	10	—	—	[173]
Brom. de butyle	101,5	12,7	96,0	5,5	25	—	—	[174]
Brom. d'isoamy.	120,65	6,45	<108,5	> 5,7	>55	—	—	[175]

CAS DE ZÉOTROPIE. — Dichlorbromométhane (90,1; 24,1), q. (?) az. p. — Chl. B. (78,5; 35,7), f. p.

NITROBENZÈNE (210,75)

Chl. de bornyle	207,5?	3,25?	205,0?	2,5	—	F	*542	[176]
Para-iodotoluène	214,5	3,75	<208,8	>1,95	—	F	(1)	[177]
Paradibromobenz.	220,25	9,5	210,45	0,3	77,5	F	(2)	[178]

(1) *Bibl. 542, au n° [1329]; *568, au n° [134]. — (2) Bibl. 571, au n° [97].

CAS DE ZÉOTROPIE. — Phénylchloroforme (220,8; 10,05), q.-az. p. [96 : 0,1]. — Iodbenzène (188,45; 22,3), m. p. [50 : 0,7]. — Orthodichlorbenzène (179,5; 31,25), l. p. [48 : 0,3]; chl. benzylidène (205,2; 5,55), l. p. [35 : – 0,2]. — Iod. M (42,5; 168,25), t. l. p. (1); CCl_4 (76,75; 134,0), t. l. p. [45 : 2,0] (2); br. B (101,5; 109,25), t. l. p.; br. éthylène (131,65; 79,1), t. l. p. [40 : 2,2]; bromobenzène (156,1; 54,65); t. l. p. [45 : 0,5]. — Chl. B. 2e (68,25; 142,5), z. à peu près idéale (3); chl. B. (78,5; 132,25), id.; chlorbenzène (131,75; 79,0), id. — Chloroforme (61,2; 149,55), t. l. n. [45 : – 3,2]; bromoforme (149,5; 61,25), t. l. n. [30 : – 0,7]; pentachloréthane (162,0; 48,75), t. l. n. [42 : – 1,2]. — Tétrachloréthane s. (146,2; 64,55), l. n. [45 : – 4,3].

(1) KONOVÁLOV [465('81), 468 ('84), 467 ('03)] a tracé une isotherme de t. v., qui est concave. — (2) LINEBARGER [628/9, p. 214, 239; 634, p. 691] ('95) trace une isotherme de t. v., à inflexion. — (3) Mlle ROLAND [888, p. 127/8, 131] ('28) détermine la t. v. à diverses temp. et pour différentes concentrations.

ORTHONITROTOLUÈNE (221,75)

Paradibromobenz.	220,25	1,5	218,0	2,25	27	ξ_c 64,5	556	[179]
Phénylchloroform	220,8	1,05	219,45	1,35	24,5	18 : 0,2	*556	[180]

CAS DE ZÉOTROPIE. — Para-iodotoluène (214,5; 7,25), q.-az. p. — Chl. bornyle (207,5; 14,25), m. p. — Chl. benzylidène (205,2; 16,55), à peu près idéale. — Trichlorbenzène s. (208,4; 13,35), t. l. n.

MÉTANITROTOLUÈNE (230,8)

CAS DE ZÉOTROPIE. — Paradibromobenz. (220,25; 10,55), f. p. — Phénylchloroforme (220,8; 10,0), m. p.

PARANITROTOLUÈNE (238,9)

CAS DE ZÉOTROPIE. — Paradibromobenzène (220,25; 18,65), m. p.; phénylchloroforme (220,8; 18,1), m. p. — α-Chlornaphtalène (262,7; 23,8), l. p.

Halogénures et Nitrohalogénures

CHLOROPICRINE (TRICHLORNITRÉTHANE) (111,9)

CAS DE ZÉOTROPIE. — Iod. allyle (101,8; 10,1), m. p.; iod. P (102,4; 9,5), m. p.; iod. i. B (120,8; 8,9), m. p.; perchloréthylène (121,1; 9,2), m. p. (1). — Chl. i. A (99,4; 12,5), l. p.; br. B. (101,5; 10,4), l. p. [5 : – 0,1]; br. i. A (120,65; 8,75), l. p. — Dichlorbromométhane (90,1; 21,8), à peu près idéale; dibromométhane (97,0; 14,9), idem [5 : 0,1]. — Chlorure de triméthylène (129,8; 17,9), idéale [90 : 0,0].

(1) L'orthobare d'ébullition est légèrement ascendante sur un très long parcours, depuis le point correspondant au perchloréthylène; puis, brusquement, la courbe s'incline. Autrement dit, l'accroissement du titre du perchloréthylène n'élève d'abord que lentement le p. éb. du mélange jusqu'à un titre très élevé de l'halogénure, pour lequel tout à coup le coefficient angulaire prend une grande valeur. On ne constate que très rarement pareille allure.

MÉTACHLORNITROBENZÈNE (235,5)

CAS DE ZÉOTROPIE. — Paradibromobenzène (220,25; 15,25), à peu près idéale; phénylchloroforme (220,8; 14,7), idem, mais perturbation par réaction chim. sensible à l'ébullition.

PARACHLORNITROBENZÈNE (239,1)

CAS DE ZÉOTROPIE. — Paradibromobenzène (220,25; 18,85), z. idéale.

ORTHOCHLORNITROBENZÈNE (246,0)

CAS DE ZÉOTROPIE. — α-Chlornaphtalène (262,7; 16,7), t. l. n.

Hydrocarbures et Nitrodérivés

NITROMÉTHANE (101,2)

Cyclopentane	49,3	51,9	<47,5	> 1,8	> 9	—	—	[181]
Diisopropyle	58,0	43,2	<54,5	> 3,5	<26	—	—	[182]
Diallyle	60,1	41,1	<57,5	> 2,6	<23	—	—	[183]
Hexane normal	68,8	32,4	62,0	6,8	21	ξ 60?	C.I, 71	[184]
M. cyclopentane	72,0	29,2	64,2	7,8	23	—	—	[185]
Benzène	80,15	21,05	79,15	1,0	14	ξ 10,8?	554	[186]
Cyclohexane	80,75	20,45	70,2	10,55	28	—	—	[187]
Cyclohexène	82,75	18,45	<74,5	>8,25	<31	—	—	[188]
Heptane norm.	98,4	2,8	80,2	18,2	37	—	A.324	[189]
M. cyclohexane	101,15	0,05	81,25	19,9	39,5	1,6	*548	[190]
Diisobutyle	109,4	8,2	85,5	15,7	43	—	—	[191]
Toluène [ne-1,3	110,75	9,55	96,5	4,7	55	—	—	[192]
Di M. cyclohexa-	120,7	19,5	90,2	11,0	50	—	—	[193]
Octane normal	125,75	24,55	92,0	9,2	53	—	—	[194]

Le système [190] est hétéroazéotropique.

CAS DE ZÉOTROPIE. — Isopentane (27,95; 73,25), t. f. p. — Isopropyléthylène (20,6; 80,6), f. p.; É. benz. (136,15; 34,95), f. p.; métaxylène (139,2; 37,0), f. p.; orthoxylène (144,3; 41,3), f. p.; phényléthylène (145,8; 44,6), f. p. — Isopropylbenzène (152,8; 51,6), m. p. — Mésitylène (164,6; 63,4), l. p.

NITROÉTHANE (114,2)

M. cyclopentane	72,0	42,2	< 71,2	> 0,8	> 4	—	—	[195]
Heptane norm.	98,4	15,8	89,2	9,2	28	—	—	[196]
M. cyclohexane	101,15	13,05	90,8	10,35	30	—	—	[197]
Diisobutyle	109,4	4,8	< 96,9	>12,5	>62	—	—	[198]
Toluène	110,75	3,45	<106,2	>4,55	>27	—	—	[199]

CAS DE ZÉOTROPIE. — Métaxylène (139,2; 25,0), f. p. — Benzène (80,15; 34,05), m. p.

NITROBENZÈNE (210,75)

CAS DE ZÉOTROPIE. — Triéthylbenzène s. (215,5; 4,75), m. p. — Naphtalène (218,0; 7,25), l. p.

Autres cas de z. — Isopentane (27,95; 182,8), l'isobare a un point d'inflexion à tg. à peu près horizontale : KOHNSTAMM, *al.* [463/4] ('11). — Pentane norm. (36,15; 174,6), KONOVÁLOV [467] ('03). — « Amylène » (37∞), isotherme positive (T. C. D. 20°), ibid. — Hexane n. (68,8; 141,95), KOHNSTAMM *al.* [463/4] ('11). — Benzène (80,15; 130,6) : RAOULT [845, p. 344] ('90); tensions de vapeur

partielles à 70°, A. R. Martin, *al.* [702*e*] ('33). — Toluène (110,7; 100,05), tracé d'une isotherme de t. v., par Linebarger [634] ('95).

Orthonitrotoluène (221,75)

Cas de zéotropie. — Triéthylbenz. s. (215,5; 6,25), l. p. [5 : 0,2]; naphtalène (218,0; 3,75), l. p. — β-Méthylnaphtalène (241,15; 19,4), à peu près idéale; α (244 6; 22,85), idem

Métanitrotoluène (230,8)

Cas de zéotropie. — β-Méthylnaphtalène (241,15; 10,35), t. l. p. — Naphtalène (218,0; 12,8), à peu près idéale; α-M.-naphtalène (244,6; 13,8), idem.

Paranitrotoluène (238,9)

Cas de zéotropie. — β-Méthylnaphtalène (241,15; 2,25), q.-az. p. — α- (244,6; 5,7) et diphényle (256,1; 17,2), l. p.

Hydrocarbures et Nitrohalogénures

Chloropicrine (111,9)

Heptane normal	98,4	13,5	98,32	0,08	7	50 : 1,7	—	[200]
M. cyclohexane	101,15	10,75	100,8	0,35	27	50 : 1,5	(1)	[201]
Diisobutyle	109,3	2,6	$<107,5$	$>1,8$	<55	60 : 1,4	o.s.(2)	[202]
Di M.R.hexane-1,3	120,7	8,8	111,0	0,9	80	...	—	[203]

(1) *Bibl. 550, au n° [19]; C. IV, au n° [58]. — (2) *Bibl. 568*g*, au n° [151].

Cas de zéotropie. — Cyclohexane (80,75; 31,15), m. p. — Cyclohexène (82,75; 29,15), l. p. — Toluène (110,75; 1,15), à peu près idéale. — Benzène (80,15; 31,75), idéale; É. benz. (136,15; 24,25), idéale; métaxylène (139,2; 27,3), idéale.

Métachlornitrobenzène (235,5)

Cas de zéotropie. — Naphtalène (218,0; 17,5), à peu près idéale. — α-M. naphtalène (244,6; 8,9), t. l. n.

Parachlornitrobenzène (239,1)

Cas de z. — Diphényle (256,1; 17,0), l. p. — α-M. naphtalène (244,6; 5,5), l. n. — β- (241,15; 2,05), m. n.

Orthochlornitrobenzène (246,0)

Cas de zéotropie. — β-Méthylnaphtalène (241,15; 4,85), l. n.

Nitrodérivés et Nitrohalogénures

Métanitrotoluène (230,8)

Cas de zéotropie. — Métachlornitrobenzène (235,5; 4,7), l. p.

Paranitrotoluène (238,9)

Parachlornitro--benzène	239,1	0,2	238,85	0,05	67	F	561	[204]

Cas de zéotropie. — Orthochlornitrobenzène (246,0; 7,1), t. l. p.

Nitrodérivés et Oxydes

Nitrométhane (101,2)

Dioxane	101,35	0,15	100,55	0,65	56,5	—	A.224	[205]

Cas de zéotropie. — Ox. i. B (122,3; 21,1), m. (?) p.

NITROÉTHANE (114,2)

CAS DE ZÉOTROPIE. — Dioxane (101,35; 12,85), m. (?) p.

NITROBENZÈNE (210,75)

Ox. d'É. et isoborn.	203,8	6,95	202,5?	1,3?	25?	30 : 0,5	—	[206]
Ox. d'É. et bornyle	204,9	5,85	203,0	1.9	30	—	—	[207]
Vératrole	206,8	3,95	<203,8	>3,0	—	10 : 0,3	*558	[208]
Méthylal isoamyliq.	210,8	0,05	206,5	4,25	>42	50 : 1,7	*542	[209]
Éther diméthyli-							o.s.;	
que du résorcinol	214,7	3,95	207,5	3,0	>62	80 : 0,5	558	[210]
Éther M.α-terpinéol	216,2	5,45	208,6	2,15	75?	50 : 0,7	*542	[211]
» du thymol	216,5	5,75	<209,2	>1,55	<82	70 : 0,5	—	[212]

Toutes les données concernant les az. [206] à [212] sont approximatives.

CAS DE ZÉOTROPIE. — Oxyde d'éthyle (34,6; 176,15). KONOVÁLOV [465/6 ('81), 468, 475 ('84), 472, 476 ('07)] a constaté que des isothermes de tension de vapeur ont une inflexion. LINEBARGER [629, 634] ('95) a tracé l'isotherme de 16°. Cf. RAOULT [844, 848 ('88); 845, pp. 333, 336 ('90)]. Pour la mixtion, MADGIN trouve 62 : – 0,65.

ORTHONITROTOLUÈNE (221,75)

Éther M.α-terpinéol	216,2	5,55	215,0	1,2	15?	—	—	[213]

CAS DE ZÉOTROPIE. — Safrol (235,9; 14,15), m. p. [95 : 0,2].

PARANITROTOLUÈNE (238,9)

Safrol	235,9	3,05	234,5	1,4	18	F	556	[214]

Il semble que l'azéotropie est perturbée par une réaction chimique.

CAS DE ZÉOTROPIE. — Isosafrol β (252,1; 13,2), m. p. — Ox. phényle (259,0; 20,1), l. p.

Nitrodérivés et Oxydes-phénols

NITROBENZÈNE (210,75)

CAS DE z. — Gaïacol (205,05; 5,7) et guéthol (216,5; 5,75), l. p.

ORTHONITROTOLUÈNE (221,75)

CAS DE ZÉOTROPIE. — Guéthol (216,5; 5,25), l. p.

PARANITROTOLUÈNE (238,9)

CAS DE ZÉOTROPIE. — Eugénol (254,8; 15,9), à peu près idéale.

Nitrodérivés et Phénols

NITROBENZÈNE (210,75)

CAS DE ZÉOTROPIE. — Paracrésol (201,7; 9,05), l. p.; métacrésol (202,2; 8,55), l. p.; paraéthylphénol (220,0; 9,75), l. p. — Orthocrésol (191,1; 19,65), à peu près idéale. — Orthoxylénol as. (226,8; 16,05) et thymol (232,9; 22,15), z, idéale.

ORTHONITROTOLUÈNE (221,75)

CAS DE ZÉOTROPIE. — Orthoxylénol as. (226,8; 5,05), l. p.; thymol (232,9; 11,15), l. p.; pyrocatéchol (245,9; 24,15), l. p. — Métacrésol (202,2; 19,55), à peu près idéale; carvacrol (237,85; 16,1), idem.

MÉTANITROTOLUÈNE (230,8)

CAS DE ZÉOTROPIE. — Thymol (232,9; 2,1), q.-az. p. — Carvacrol (237,85; 7,05), m. p.; pyrocatéchol (245,9; 15,1), m. p. — Paraéthylphénol (220,0; 10,8), l. p.; orthoxylénol as. (226,8; 4,0), l. p.

PARANITROTOLUÈNE (238,9)

Carvacrol	237,85	1,05	237,7	0,15	>25	F	—	[215]
Pyrocatéchol	245,9	7,0	238,7	0,2	89	F	*556	[216]

CAS DE ZÉOTROPIE. — Thymol (232,9; 6,0), m. p. — Résorcinol (281,4; 42,5), t. l. p. — Orthoxylénol as. (226,8; 12,1), à peu près idéale.

Nitrodérivés et Phénols halogénés

PARACHLORPHÉNOL (219,75)

Nitrobenzène	210,75	9,0	219,9	—0,15	92	F	549	[217]
Orthonitrotoluène	221,75	2,0	223,2	—1,35	43	F	560	[218]

CAS DE QUASI-AZÉOTROPIE. — Métanitrotoluène (230,8; 11,05), q.-az. n.

Nitrodérivés et Phénols nitrés

ORTHONITROPHÉNOL (217,2)

CAS DE ZÉOTROPIE. — Nitrobenzène (210,75; 6,45), f. p. — Orthonitrotoluène (221,75; 4,55), m. p.

Nitrodérivés et Sulfures

NITROMÉTHANE (101,2)

Sulfure carbone	46,25	54,95	44,25	2,0	10,0	Hétéroaz.	A.590	[219]
Sulfure éthyle	92,1	9,1	85,0	7,1	30	—	—	[220]
Butanethiol	97,5	3,7	<93,2	>4,3	—	—	—	[221]

Pour [219] le volume de la phase liquide la moins dense (la plus concentrée en nitrométhane) occupe, à 18°, environ 6 % du volume liquide total.

CAS DE Z. — Sulfure allyle (139,35; 38,15), t. f. p. — S. M. (37,4; 63,8), m. p. — Éthanethiol (35,8; 65,4), l. p.

NITROÉTHANE (114,2)

Sulfure isoprop.	120,5	6,3	<110,9	>3,3	>60	—	—	[222]

CAS DE Z. — Sulfure de carbone (46,25; 67,95), f. p.

NITROBENZÈNE (210,75)

Sulf. isoamyle	214,8	4,05	209,5	1,25	<93	—	—	[223]

Nitrodérivés et Varia

NITROBENZÈNE (210,75)

Carbamate d'É.	185,25	15,5	184,95	0,3	12	ξ_c 42,5	Ac.45	[224]

ORTHONITROTOLUÈNE (221,75)

CAS DE Z. — Carbam. É (185,25; 36,5), f. p. — Quinoléine (237,3; 15,55), t.l.p.

MÉTANITROTOLUÈNE (230,8)

CAS DE Z. — Carbamate É (185,55; 45,55), m. p. — Quinoléine (237,3; 6,5), t.l.p.

PARANITROTOLUÈNE (238,9)

Quinoléine	237,3	1,6	237,2	0,1	8	F	Ac.173	[225]

CAS DE ZÉOTROPIE. — Carbamate d'éthyle (185,25; 53,65), l. p.

Nitrohalogénures et Oxydes

CHLOROPICRINE (111,9)

CAS DE ZÉOTROPIE. — Dioxane (101,35; 10,55), l. p. — Acétal (103,55; 8,35), à peu près idéale [10 : – 0,9]; ox. d'i. B (122,3; 10,4), idem.

PARACHLORNITROBENZÈNE (239,1)

CAS DE Z. — Safrol (235,9; 3,2), m.(?) p. — Quinoléine (237,3; 1,8), z. n.

ORTHOCHLORNITROBENZÈNE (246,0)

CAS DE Z. — Isosafrol β (252,0; 6,0), m.(?) p. — Safrol (235,9; 10,1), l. p.

Nitrohalogénures et Phénols

MÉTACHLORNITROBENZÈNE (235,5)

Carvacrol	237,85	2,35	< 235,4	> 0,1	—	F	—	[226]

CAS DE ZÉOTROPIE. — Thymol (232,9; 2,6), q.-az. p. — Pyrocatéchol (245,9; 10,4), t. f. p. — Orthoxylénol as. (226,8; 8,7), l. p. — Éthylphénol (220,0; 15,5), à peu près idéale.

PARACHLORNITROBENZÈNE (239,1)

Carvacrol	237,85	1,25	237,4	0,45	...	F	—	[227]
Pyrocatéchol	247,9	6,8	238,6	0,5	82,5	F	563	[228]

CAS DE ZÉOTROPIE. — Thymol (232,9; 6,2), m. p. — Résorcinol (281,4; 42,3), l. p.; orthoxylénol as. (226,8; 12,3), t. l. p.

ORTHOCHLORNITROBENZÈNE (246,0)

Pyrocatéchol	245,9	0,1?	243,5	2,4	...	F	—	[229]

CAS DE ZÉOTROPIE. — Carvacrol (237,85; 8,15), l. p.; résorcinol (281,4; 35,4), l. p. — Thymol (232,9; 13,1), t. l. p.

Nitrohalogénure et Sulfure

CHLORNITRORÉTHANE (122,5)

Sulfure isoprop.	120,5	2,0	< 119,7	> 0,8	2020	—	—	[230]

Nitrohalogénures et Varia

CHLOROPICRINE (111,9)

CAS DE ZÉOTROPIE. — Pyridine (115,4; 3,5), m. n.

MÉTACHLORNITROBENZÈNE (235,5)

CAS DE ZÉOTROPIE. — Quinoléine (237,3; 1,8), m. n.

PARACHLORNITROBENZÈNE (239,1)

CAS DE ZÉOTROPIE. — Quinoléine (237,3; 1,7), m. n. — Quinaldine (246,5; 7,4), à peu près idéale.

ORTHOCHLORNITROBENZÈNE (246,0)

CAS DE ZÉOTROPIE. — Quinoléine (237,3; 8,7), t. l. n.

Index des 135 constituants des azéotropes

Synonymie

N. B. — Pour l'ordre alphabétique, on fait abstraction des chiffres et de la préposition *de*. — Abréviations : 106/9 = 106-109; *v.* = *vide*.

Acétamide, *voir* éthanamide.
Acétate de bornyle, 145/6.
— d'isobutyle, 137.
— d'isopropyle, 125.
— de propyle, 130.
Acide acétique, *v.* éthanoïque.
— benzoïque, 10, 14, 15.
— caproïque *n*, *v.* hexanoïque.
— caprylique n., *v.* octanoïque.
— formique, *v.* méthanoïque.
— α-monobromopropionique, *v.* α-bromopropanoïque.
— œnanthique, *v.* heptanoïque.
Alcool allylique (propènol-3), 24,73.
— amylique n., *v.* pentanol-1.
— benzylique, *v.* phénylcarbinol.
— butylique n., *v.* butanol-1.
— — 2re, *v.* butanol-2.
— — 3re, *v.* triméthylcarbinol.
— décylique n., *v.* décanol-1
— éthylique, *v.* éthanol.
— isoamylique, *v.* isobutylcarbinol.
— isobutylique, *v.* isobutanol.
— isopropylique, *v.* propanol-2
— méthylique, *v.* méthanol.
— phényléthylique 1re, *v.* benzylcarbino'.
— phénylpropylique n., *v.* phénylpropanol-1.
— propylique n., *v.* propanol-1

Benzène, 186.
Benzoate d'éthyle, 140.
— d'isobutyle, 150.
— de propyle, 147.
Benzylcarbinol, 46, 52.
Bisulfure de C, *v.* sulfure.
Bornéol, 43, 49.
Bromméthanoïque (acide monobromacétique), 16.
Bromopropane-1, *v.* bromure de propyle.
α-Bromopropanoïque, 17.
Bromure d'allyle, 155.
— de butyle, 166, 174.
— — 3re, 158.
— d'isobutyle, 164, 173.
— de propyle, 156.
Butanethiol (mercaptan butylique), 221.
Butanol-1 (alcool butylique n.), 31, 37, 80.
Butanol-2 (alcool butylique 2re), 26, 75.
Butyldiglycol, 94.
Butyrate d'éthyle, 138.
Butyrate de méthyle, 131.

Camphre du Bornéo, *v.* bornéol.
Carbamate d'éthyle (uréthanne éthylique), 224.
Carbonate d'isoamyle, 148.
Carvacrol (méthyl-2 isopropyl -5 phénol), 215, 226/7.
α-Chlorcrotonoïque, 18, 19.
Chloréthanol (chlorhydrine éthylénique), 90.
Chlorhydrine 1re du propène-glycol, *v.* chlor-1 propanol-2
Chlornitrométhane 230.
Chloropicrine (trichlornitrométhane), 11, 70-82, 89, 90, 102, 200/3
Chlor-1 propanol-2, 89.
Chlorure de bornyle, 176.
— de butyle, 160.
— d'isoamyle, 165.
— d'isobutyle, 154.
Citronellol, 53, 60.
Cyclohexane, 187.
Cyclohexène, 188.
Cyclopentane, 181.

Décanol-1 (alcool décyliq. n), 62, 67.
Diallyle, 183.
Dibromobenzène *p.*, *v.* paradibromobenzène.
Dichlorbromométhane, 163
Diéthylcarbinol, 30, 79.
Diglycol, 98-101, 106/8.
Diisobutyle (diméthyl-2-5 hexane), 191, 198, 202.
Diisopropyle (diméthyl-2-3 butane), 182.
Diméthylcyclohexane-1-3, 193, 203.
Diméthyl-2-3 butane, *v.* diisopropyle.
Diméthyléthylcarbinol(hydrate d'amylène), 27, 35, 76.
Diméthyl-2-5 hexane, *v.* diisobutyle.
Dioxane, 205
Dipropèneglycol, 92/3, 103/4.
Dithiométhane, *v.* sulfure C.

Ethanamide (acétamide), 110/3. 118/20.
Ethanediol (glycol éthylénique), 40, 47, 57, 65, 83, 87.
Ethane-thio-éthane, *v.* sulfure d'éthyle.
Ethanoïque (acide acétique), 2, 3, 11.
Ethanol (alc. éthyliq.), 21, 70.
Ether diméthylique du pyrocatéchol, *v.* vératrole.
Ether diméthylique du résorcinol, 210.
Ether éthylique du bornéol, *v.* oxyde d'éthyle et bornyle.
Ether éthylique de l'isobornéol, *v.* oxyde d'éthyle et isobornyle.
Ether méthylique de l'α-terpinéol, 211, 213.
Ether méthylique du thymol, 212.
Ethers-sels, *v.* esters.
Ethers-oxydes, *v* oxydes.

Formiate de butyle, 132.

Géraniol, 54, 61, 66.
Glycérol (glycérine, propanetriol), 56, 64, 69, 84, 88.
Glycol, *v.* éthanediol.

Halogénures nitrés, v. nitrohalogénures.
Heptane n., 189, 196, 200.
Heptanoïque (acide œnanthique), 5-7, 12.
Hexaméthylène, *v.* cyclohexane.
Hexane n., 184.
Hexanoïque (acide caproïque n.), 4.
Hydrate d'amylène, *v.* diméthyléthylcarbinol.

Iodotoluène *p.*, *v.* para-iodotoluène.

Iodure d'allyle, 167.
— de butyle, 172.
— d'éthyle, 157.
— d'isobutyle, 170.
— d'isopropyle, 162.
— de propyle, 168.
Isobutanol, 28, 36, 77.
Isobutylcarbinol, 33, 38, 82.
Isobutyrate d'éthyle, 133, 135.
— de méthyle, 126.

Maléate d'éthyle, 144.
— de méthyle, 139.
Menthol, 44, 50, 58.
Mercaptan butylique, *v.* butanethiol.
Métachlornitrobenzène, 12, 83/4, 103, 106, 118, 121, 151, 226.
Métanitrotoluène, 7, 8, 57-64, 94, 96, 100, 112, 116, 146/8.
Méthanoïque(acide formique),1.
Méthanol (alcool méthylique), 20.
Méthylal isoamylique, 209.
Méthyl-2 butanol-2, *v.* diméthyléthylcarbinol.
Méthyl-3 butanol-2, *v.* méthyl isopropylcarbinol.
Méthylcyclohexane, 190, 195, 197, 201.
Méthylcyclopentane, 185.
Méthyldiglycol, 91.
Méthylglycol, 102.
Méthylisopropylcarbinol (méthyl-3 butanol-2), 29, 78.
Méthyl-2 propanol-2, *v.* triméthylcarbinol.
Méthylpropylcarbinol, 32, 81.
Méthyl-2 propyl-5 phénol, *v.* carvacrol.
Méthyltriglycol, 95/7, 105.

Nitrate d'éthyle, 124.
— isoamyle, 127.
— propyle, 134, 136.
Nitrobenzène, 4, 5, 16/8, 40/6, 98, 109/10, 114, 139/42, 176/8, 206/12, 217, 223/4.
Nitrocyclohexane, 91.
Nitroéthane, 3, 34/9, 135,8, 173/5, 195/9, 222.
Nitrohexaméthylène, *v.* nitrocyclohexane.
Nitrométhane, 1, 2, 20/33, 124/34, 154/72, 181/94, 205.
Nitrotoluène *m.*, *v.* métanitrotoluène.

Octane n., 194.
Octanoïque (acide caprylique n.), 8, 13.
Orthochlornitrobenzène, 15, 87/8, 108, 120, 123, 229.
Orthonitrotoluène, 6, 19, 92, 95, 99, 111, 115, 143/5, 153, 179, 180, 213, 218.
Oxalate de propyle 141.
Oxyde d'éthyle et de bornyle, 207.
Oxyde d'éthyle et d'isobornyle, 206.
Oxyde de méthyle et d'α-terpényle, *v.* éther méthylique de l'α-terpinéol.

Parachlornitrobenzène, 13, 14, 85/6, 104/5, 107, 119, 122, 152, 227/8.
Paradibromobenzène, 178/9.
Para-iodotoluène, 177.
Paranitrotoluène, 9, 10, 65/9, 93, 97, 101, 113, 117, 149, 204, 214/6, 225.
Pentaméthylène, *v.* cyclopentane.
Pentanol-1 (alcool amyl.), 39.
Perchloréthylène, 171.
Phénylcarbinol, 41.
Phénylchloroforme, 180.
Phényléthanol 1re, *v.* benzylcarbinol.
Phénylpropanol (alcool phényl propylique n.), 63, 68.
Propanamide, 114/7, 121/3.
Propanetriol, *v.* glycérol.
Propanol-1 (alcool propylique n.), 25, 34, 74.
Propanol-2 (alcool isopropylique), 22, 71.
Propènol-3, *v.* alcool allyliq.
Propionamide, *v.* propanamid,
Propionate d'éthyle, 129.
Pyrocatéchol (-téchine), 216, 228/9.

Quinoléine, 205.

Safrol, 214.
Salicylate de méthyle, 153.
Succinate d'éthyle, 142/3.
Sulfhydrate de butyle, *v.* butanethiol.
Sulfure de carbone, 219
— d'éthyle, 220.
— d'isoamyle, 223.
— d'isopropyle, 222, 230.

α-Terpinéol, 45, 51, 59.
β-Terpinéol, 42, 48.
Tétrachloréthylène, *v.* perchloréthylène
Toluène (méthylbenzène), 192, 199.
Trichloréthylène, 161
Trichlornitrométhane, *v.* chloropicrine.
Triméthylcarbinol (alcool butylique 3re), 23, 72.

Uréthanne, *v.* carbamate.

Vératrole (éther diméthylique du pyrocatéchol), 208.
Vinylcarbinol, *v.* alcool allylique

Ce travail n'aurait pu être accompli sans l'intervention généreuse du Fonds National de la Recherche Scientifique, et ce m'est un agréable devoir de lui en exprimer mes vifs remercîments.

25 janvier 1947.

Uccle-Bruxelles,
Laboratoire privé de l'auteur.

ÉTABLISSEMENTS FR. CEUTERICK, S. C., 66, RUE VITAL DECOSTER, LOUVAIN.

Revue des Questions Scientifiques

Cette revue, fondée en 1877 par la Société scientifique de Bruxelles, se compose actuellement de cinq séries : la **première série** comprend 30 volumes (1877-1891) ; la **deuxième**, 20 volumes (1892-1901) ; la **troisième**, 30 volumes (1902-1921) ; la **quatrième**, 30 vol. (1922-1936). La livraison de janvier 1937 inaugura la **cinquième série.**

La revue fut interrompue par la guerre, après le deuxième fascicule, avril 1940, du tome 117 de la collection. Ce tome fut achevé par les fascicules de février et juillet 1946.

Le tome 118 paraîtra en 1947, en quatre fascicules d'environ 160 pages chacun : 20 janvier, 20 avril, 20 juillet, 20 octobre.

Depuis 1947 la Revue est aussi l'organe de l'UNION CATHOLIQUE DES SCIENTIFIQUES FRANÇAIS.

Administration et Rédaction : **11, rue des Récollets, Louvain** (Belgique).

PRIX D'ABONNEMENT ;

Belgique, Congo belge et Grand-Duché de Luxembourg	**200 francs belges**
France et colonies françaises (s'adresser au Centre du Livre français, 1, rue de la Visitation, Paris 7e)	**500 francs français**
Suisse (s'adresser à la Librairie de l'Université, 6, rue Haldimand, Lausanne)	**28 francs suisses**
Autres pays (s'adresser au Secrétariat, à Louvain) . .	**280 francs belges**

PUBLICATIONS DE LA SOCIÉTÉ SCIENTIFIQUE

EXTRAIT DU CATALOGUE

ANNALES DE LA SOCIÉTÉ SCIENTIFIQUE DE BRUXELLES, t. I à t. XLVI, 1875 à 1926. Chaque vol. in-8° de 400 à 600 pages fr. **100,00**

TABLES ANALYTIQUES DES ANNALES,

t. I à XXV (1875 à 1901) . . . . . fr. **20,00**
t. XXVI à XLVI (1902 à 1926) . . . . . fr. **40,00**

ANNALES DE LA SOCIÉTÉ SCIENTIFIQUE DE BRUXELLES.

Série A (sc. mathématiques), t. XLVII à t. LVI (1927 à 1936) fr. **70,00**
Série B (sc. physiques et naturelles) » fr. **70,00**
Série C (sc. médicales) 1927 et 1928) fr. **100,00** — (1929 à 1933) fr. **40,00**
(1931 à 1936) fr. **20,00**
Série D (sc. économ. et techniques) (1927 à 1929) fr. **20,00** — (1930) fr. **60,00**
(1931 à 1936) fr. **100,00**
Série I (sc. mathématiques et physiques), tt. LVII à LX (1937 à 1940,46) fr. **70,00**
Série II (sc. naturelles et médicales), tt. LVII à LX (1937 à 1940, 46) fr. **70,00**
Série III (sc. économiques), tt. LVII à LX (1937 à 1940,46) fr. **100,00**

REVUE DES QUESTIONS SCIENTIFIQUES,

t. I à XCII (1877 à 1927). Les deux volumes annuels . . . fr. **120,00**
Le fascicule trimestriel . . . . . fr. **34,00**
t. XCIII à CXVI (1928 à 1939). Les deux volumes annuels . . fr. **160,00**
Le fascicule . . . . . fr. **28,00**
t. CXVII (1940 et 1946). Le volume . . . . . fr. **200,00**
Le fascicule . . . . . fr. **50,00**

TABLES ANALYTIQUES DE LA REVUE.

t. I à L (1877 à 1901) . . . . . fr. **20,00**
t. LI à LXXX (1902 à 1921) . . . . . fr. **20,00**
t. LXXXI à CX (1922 à 1936) . . . . . fr. **30,00**

MONOGRAPHIES DE SCIENCES NATURELLES

I. — **B. Tougarinoff.** Les réactions organiques dans l'analyse qualitative minérale (cations). — Un vol. in-8° de 107 pages (1930) : en Belgique, fr. **24,00**; autres pays, **30,00** fr.

II. — **V. Schaffers.** Le paratonnerre et ses progrès récents. Un vol. in-8° de 90 pages (1931) : en Belgique, fr. **24,00** ; autres pays fr. **30,00**.

IV. — **F. Kaisin** et **E. de Pierpont.** — Hydrogéologie des Calcaires de la Belgigique. Un vol. in-8° de 111 pages, avec 35 fig. et un plan horstexte (1939) : en Belgique, fr. **24,00** (épuisé) ; autres pays, fr. **30.00**.

MONOGRAPHIES MÉDICALES

I. — **M. Schillings.** Le rein en fer à cheval. Un vol. in-8° de 104 pages, avec 8 planches hors-texte (1928) : en Belgique, fr. **70,00** ; autres pays, fr. **90,00**.

III. — **P. Van Gehuchten.** La pathologie du système pallido-strié. Un vol. in-8° de 52 pages, avec 8 planches hors-texte (1930) : en Belgique, fr. **24,00** ; autres pays, fr. **30,00**.

MONOGRAPHIES DES SCIENCES ÉCONOMIQUES

I. — **A. Henry.** La structure technique de l'agriculture belge et ses particularités en Wallonie et en Flandre. Un vol. de 66 pages . . . fr. **20,00**

II. — **A. Henry.** Les variations régionales de l'Agriculture en Belgique. Un vol. de 50 pages . . . . . fr. **10,00**

III. — **A. Delpérée.** La réglementation conventionnelle des conditions de travail en Belgique. Un vol. de 200 pages . . . . . fr. **60,00**

Louvain. — Établiss. Fr. Ceuterick, s. c., rue Vital Decoster, 66.